

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Off nl gungsschrift  
11 DE 3151797 A1

51 Int. Cl. 3:  
G 11 B 5/68  
C 09 D 5/23  
B 05 D 5/12

21 Aktenzeichen:  
22 Anmeldetag:  
43 Offenlegungstag:

P 31 51 797.8  
29. 12. 81  
19. 8. 82

30 Unionspriorität: 32 33 31  
29.12.80 JP P188035-80

71 Anmelder:  
Sony Corp., Tokyo, JP

74 Vertreter:  
Ter Meer, N., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Müller, F., Dipl.-Ing.,  
8000 München; Steinmeister, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4800  
Bielefeld

72 Erfinder:  
Somezawa, Masashi, Sendai, Miyagi, JP; Ninomiya,  
Yoshinobu, Miyagi, JP; Hashimoto, Akira, Tagajyo, Miyagi,  
JP

Patentamt  
Bismarckstr. 1  
10117 Berlin

54 »Magnetisches Aufzeichnungsmedium«

Es wird ein magnetisches Aufzeichnungsmedium beschrieben, das als Bindemittel ein thermoplastisches Polyurethanharz mit einem Molekulargewicht von mehr als etwa 5000 enthält, welches durch Polyaddition eines langkettigen Diols (A) mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis 3000, einem organischen Diisocyanat (C) und einem kurzkettigen Triol (D) mit einem Molekulargewicht von weniger als etwa 500 und bestimmten chemischen Strukturen und gewünschtenfalls einem kurzkettigen Diol (B) mit einem Molekulargewicht von etwa 50 bis 500 in spezifischen Mengenverhältnissen erhältlich ist. Das Bindemittel kann Nitrocellulose, ein Vinylchloridharz, ein Polyvinylbutyral, einen Polyäther des Bisphenol A-Typs oder ein Vinylchlorid/Hydroxycarboxylat-Copolymer als Bindemittelbestandteil enthalten. Das Bindemittel ergibt eine vorteilhafte gesteigerte Wärmebeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit bei verbesserter Dispergierbarkeit von Pigmenten od.dgl. und anderen Harzen und zeigt eine günstige Verträglichkeit mit Lösungsmitteln, anderen Harzen od.dgl.

(31 51 797)

DE 3151797 A1

DE 3151797 A1

3151797

# PATENTANWÄLTE TER MEER-MÜLLER-STEINMEISTER

Beim Europäischen Patentamt zugelassene Vertreter — Professional Representatives before the European Patent Office  
Mandataires agréés près l'Office européen des brevets

Dipl.-Chem. Dr. N. ter Meer  
Dipl.-Ing. F. E. Müller  
Triftstrasse 4,  
D-8000 MÜNCHEN 22

Dipl.-Ing. H. Steinmeister  
Artur-Ladebeck-Strasse 51  
D-4800 BIELEFELD 1

tM/cb

S81P267

29. Dezember 1981

SONY CORPORATION  
7-35 Kitashinagawa 6-chome  
Shinagawa-ku, Tokyo 141/Japan

---

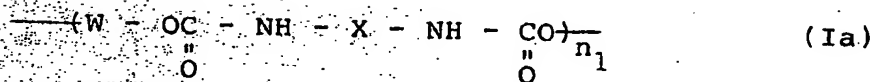
## Magnetisches Aufzeichnungsmedium

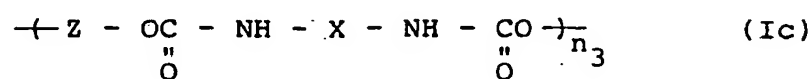
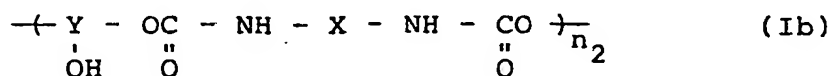
---

Priorität: 29. Dezember 1980, Japan, Nr. 188035/80

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Magnetisches Aufzeichnungsmedium auf der Grundlage  
5 eines nichtmagnetischen Trägermaterials, magnetischer  
oder magnetisierbarer Teilchen oder Pulvermaterialien  
und eines thermoplastischen Polyurethanharzes, da -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das ther-  
moplastische Polyurethanharz eine Kombination von Einhei-  
10 ten der Formeln Ia, Ib und Ic umfaßt:





5

(worin W für einen durch Abspalten der beiden Hydroxylgruppen eines langkettigen Diols (A) mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis 3000 gebildeten

10

Rest;

X für einen durch Abspalten der beiden Isocyanatgruppen eines organischen Isocyanats (C) gebildeten Rest;

15

Y für einen durch Abspalten von zwei Hydroxylgruppen eines kurzkettigen Triols (D) mit einem Molekulargewicht im Bereich von weniger als etwa 500 gebildeten Rest;

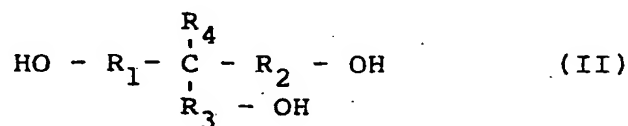
20

Z für einen durch Abspalten der zwei Hydroxylgruppen eines kurzkettigen Diols (B) mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 50 bis 500 gebildeten Rest;

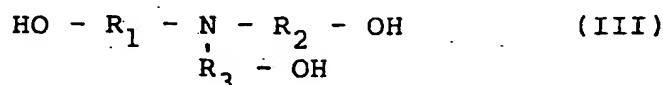
$n_1$  und  $n_2$  jeweils für positive ganze Zahlen; und  $n_3$  für 0 oder eine positive ganze Zahl stehen;

wobei das kurzkettige Triol (D) den allgemeinen Formeln

25 II oder III



30



entspricht,

35 (in denen  $\text{R}_1$  eine Gruppe der Formel  $\left( \text{CH}_2 \right)_m \left( \text{OCH}_2\text{CH}_2 \right)_n$

- (worin m und n jeweils ganze Zahlen von 0 bis 6 mit der Maßgabe darstellen, daß, wenn einer der Indizes m und n 0 bedeutet, der andere eine von 0 verschiedene ganze Zahl darstellt);
- 5         $R_2$  eine Gruppe der Formel  $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{---}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q\text{---}$   
 (worin p und q jeweils ganze Zahlen von 0 bis 6 mit der Maßgabe darstellen, daß, wenn einer der Indizes p und q 0 ist, der andere eine von 0 verschiedene ganze Zahl darstellt);
- 10         $R_3$  eine Gruppe der Formel  $\text{---}(\text{CH}_2)_r\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---}$   
 (worin r eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 3 darstellt), oder der Formel  $\text{---}(\text{OCH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_r\text{---}$   
 15        (worin r eine ganze Zahl von 0 bis 3 darstellt);  
 und
- $R_4$  eine Gruppe der Formel  $-\text{C}_s\text{H}_{2s+1}$   
 (worin s eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 4 darstellt); bedeuten);
- 20 erhältlich durch eine Polyadditionsreaktion des langkettigen Diols (A) mit dem organischen Diisocyanat (C) und dem kurzkettigen Triol (D) und gegebenenfalls dem kurzkettigen Diol (B) in den folgenden Verhältnissen:
- 25        (i)         $b/a \leq 3$   
           (ii)         $1 < c/(a+b) < 3$   
           (iii)         $1/2 \leq \frac{c-(a+b)}{d} < 1$
- (worin a für die Molzahl des langkettigen Diols (A);  
 30        b für die Molzahl des kurzkettigen Diols (B);  
           c für die Molzahl des organischen Diisocyanats (C); und  
           d für die Molzahl des kurzkettigen Triols (D) stehen).

2. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß das  
thermoplastische Polyurethanharz mit einem Polyisocyanat-  
Härter gehärtet ist.
- 5 3. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach den Ansprü-  
chen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als langkettiges Diols ein Polyesterdiol,  
ein Polyätherdiol oder ein Polyäther-ester-diol enthält.
- 10 4. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet, daß es ein  
Polyesterdiol enthält, welches durch Umsetzen einer ali-  
phatischen Dicarbonsäure, einer aromatischen Dicarbon-  
15 säure oder eines mit einem niedrigmolekularen Alkohol ge-  
bildeten Esters der Dicarbonsäure mit einem Glykol er-  
hältlich ist.
5. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 4,  
20 dadurch gekennzeichnet, daß die  
aliphatische Dicarbonsäure Bernsteinsäure, Adipinsäure,  
Sebacinsäure oder Azelainsäure ist.
6. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 4,  
25 dadurch gekennzeichnet, daß die  
aromatische Dicarbonsäure Terephthalsäure oder Isophthal-  
säure ist.
7. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 4,  
30 dadurch gekennzeichnet, daß der  
Ester des niedrigmolekularen Alkohols der Dicarbonsäu-  
re ein Methylester oder ein Äthylester ist.
8. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 4,  
35 dadurch gekennzeichnet, daß das  
Glykol Äthylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylen-

glykol, 1,6-Hexanglykol, Diäthylenglykol, Neopentylglykol oder ein Äthylenoxid- oder Propylenoxid-Addukt von Bisphenol ist.

5 9. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das langkettige Diol ein Polyesterdiol, ein Polyätherdiol oder ein Polyäther-ester-glykol ist.

10 10. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesterdiol durch Umsetzen einer aliphatischen Dicarbonsäure, einer aromatischen Dicarbonsäure oder eines Esters eines niedrigmolekularen Alkohols mit der Dicarbonsäure  
15 mit einem Glykol erhältlich ist.

11. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Dicarbonsäure Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure oder Azelainsäure ist.  
20

12. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Dicarbonsäure Terephthalsäure oder Isophthalsäure  
25 ist.

13. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester des niedrigmolekularen Alkohols ein Methylester  
30 oder ein Äthylester ist.

14. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Glykol Äthylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexanglykol, Diäthylenglykol, Neopentylgly-  
35

kol oder ein Äthylenoxid- oder Propylenoxid-Addukt von Bisphenol A ist.

- 5 15. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyätherdiol durch spaltende Polymerisation eines Lactons erhältlich ist.
- 10 16. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Lacton  $\epsilon$ -Caprolacton ist.
- 15 17. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach den Ansprüchen 10 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyätherdiol ein Polyätherglykol ist.
- 20 18. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyätherglykol Polyäthylenglykol, Polypropylen-ätherglykol oder Polytetramethylen-äther-glykol ist.
- 25 19. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyäther-ester-glykol ein Polyester-glykol ist, welches durch Umsetzen eines Polyalkylen-äther-glykols mit einer aliphatischen Dicarbonsäure oder einer aromatischen Dicarbonsäure erhältlich ist.
- 30 20. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylen-äther-glykol Polyäthylenglykol, Polypropylen-äther-glykol oder Polytetramethylen-äther-glykol ist.
- 35 21. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 19,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die aliphatische Säure Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure oder Azelainsäure ist.

5 22. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 19, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die aromatische Säure Terephthalsäure oder Isophthalsäure ist.

10 23. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach den Ansprüchen 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das kurzkettige Diol (B) ein aliphatisches Glykol oder ein aromatisches Diol ist.

15 24. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 23, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das aliphatische Glykol Äthylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexanglykol oder Neopentylglykol ist.

20 25. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 23, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das aromatische Glykol ein Äthylenoxid- oder Propylenoxid-Addukt von Bisphenol A oder ein Äthylenoxid-Addukt von Hydrochinon ist.

25 26. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach den Ansprüchen 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das organische Diisocyanat (C) ein aromatisches Diisocyanat, ein aliphatisches Diisocyanat oder ein alicyclisches Diisocyanat ist.

30 27. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 26, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das organische Diisocyanat (C) Tolylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, p-Xyloldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat ist.

35



28. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das kurzkettige Triol der Formel II Glycerin, ein Äthylenoxid-Addukt von Glycerin, ein Äthylenoxid-Addukt eines Glycerin-Äthylenoxid-Addukts, 4-Bis(2-hydroxyäthyl)-2-hydroxypentan, 3-Methylpentan-1,3,5-triol oder 1,2,6-Hexantriol ist.

29. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das kurzkettige Triol der Formel III 1-Bis(2-hydroxyäthyl)-amino-2-propanol, ein Propylenoxid-Addukt von Diäthanolamin oder ein Äthylenoxid-Addukt von N-Iso-propanol-diäthanolamin ist.

30. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es neben dem thermoplastischen Polyurethanharz eine Nitrocellulose, ein Vinylchloridharz, ein Polyvinylbutyral, einen Polyäther des Bisphenol A-Typs oder ein Vinylchlorid/Hydroxycarboxylat-Copolymer enthält.

31. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Nitrocellulose einen Stickstoffgehalt im Bereich von etwa 10 bis 13 % aufweist.

32. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach den Ansprüchen 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Nitrocellulose in einer Menge von etwa 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, vorhanden ist.

33. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylchloridharz ein hartes Copolymer ist, welches einen

Vinylalkoholbestandteil in einer Menge von mehr als etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, enthält.

- 5    34.    Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach den Ansprüchen 30 oder 33, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Vinylchloridharz ein copolymerisierbares Monomer als Bestandteil enthält.
- 10   35.    Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 34, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das copolymerisierbare Monomer ein Vinylester einer aliphatischen Säure oder eine ungesättigte aliphatische Säure ist.
- 15   36.    Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 35, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die ungesättigte aliphatische Säure Acrylsäure, Methacrylsäure oder Methylmethacrylat ist.
- 20   37.    Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 35, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Vinylester der aliphatischen Säure Vinylacetat oder Vinylpropionat ist.
- 25   38.    Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 34 bis 37, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Vinylchloridharz ein Vinylchlorid/Vinylalkohol-Copolymer, ein Vinylchlorid/Vinylacetat/Vinylalkohol-Copolymer, ein Vinylchlorid/Vinylpropionat/Vinylalkohol-Copolymer oder ein Vinylchlorid/Vinylacetat/Methylmethacrylat/Vinylalkohol-Copolymer ist.
- 30   39.    Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 34 bis 38, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Vinylchloridharz in einer

Menge von etwa 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, vorhanden ist.

40.      Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 30,  
5    d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t , daß das Polyvinylbutyral ein durch Kondensationsreaktion eines Polyvinylalkohols mit Butyraldehyd erhältliches Produkt ist.
- 10    41.      Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 40,  
d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t , daß das Polyvinylbutyral einen Polymerisationsgrad im Bereich von etwa 100 bis 2000 und einen Butylierungsgrad im Bereich von etwa 55 bis 80 mMol aufweist.
- 15    42.      Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 41,  
d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t , daß das Polyvinylbutyral in einer Menge von etwa 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, vorhanden  
20    ist.
43.      Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 30,  
d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t , daß der Polyäther des Bisphenol A-Typs ein durch Umsetzen eines Bisphenols mit einem Alkylenoxid-halogenid erhältliches Material ist.  
25
44.      Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 43,  
d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t , daß das Bisphenol A 2,2-Bis(4-oxyphenyl)-propan oder ein Derivat davon ist.  
30
45.      Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 43,  
d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t , daß das Alkylenoxid-halogenid Epichlorhydrin oder 1-Chlor-2-methyl-  
35

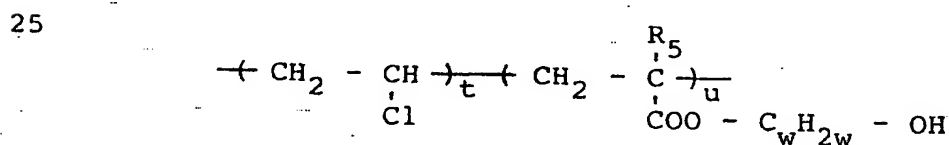
2,3-epoxypropan ist.

46. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 45,  
dadurch gekennzeichnet, daß der Polyäther des Bisphenol A-Typs eine aliphatische gesättigte  
5 Dicarbonsäure enthält.

47. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 46,  
dadurch gekennzeichnet, daß die ali-  
10 phatische gesättigte Dicarbonsäure Glutarsäure, Adipin-  
säure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure oder Seba-  
cinsäure ist.

48. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach einem der  
15 Ansprüche 43 bis 47, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyäther des Bisphenol A-Typs  
in einer Menge von etwa 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das  
Gesamtgewicht des Bindemittels, enthalten ist.

49. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 30,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Vi-  
20 nylchlorid/Hydroxycarboxylat-Copolymer ein Copolymer ist,  
welches Einheiten der nachfolgenden Formel



enthält (worin R<sub>5</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-  
30 gruppe,

t eine ganze Zahl mit einem Wert von etwa 200 bis 800,  
u eine ganze Zahl mit einem Wert von etwa 10 bis 250 und  
w eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 4  
bedeuten).

50. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 49,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Co-  
polymer in einer Menge von etwa 20 bis 80 Gew.-%, bezogen  
auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, enthalten ist.
- 5
51. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Po-  
lyisocyanat ein aliphatisches Polyisocyanat, ein alicycli-  
sches Polyisocyanat oder ein aromatisches Polyisocyanat  
10 ist.
52. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 51,  
dadurch gekennzeichnet, daß das ali-  
phatische Polyisocyanat Hexamethylen-diisocyanat ist.
- 15
53. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 51,  
dadurch gekennzeichnet, daß das ali-  
cyclische Polyisocyanat Isophorondiisocyanat, Dicyclo-  
hexylmethandiisocyanat oder Methylcyclohexandiisocyanat  
20 ist.
54. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 51,  
dadurch gekennzeichnet, daß das  
aromatische Polyisocyanat Tolylendiisocyanat, Diphenyl-  
methandiisocyanat, Naphthalindiisocyanat, Dianisidindiiso-  
25 cyanat, Xylylendiisocyanat, Tris(isocyanatphenyl)-thio-  
phosphat, Triphenylmethantriisocyanat, Ditolylendiiso-  
cyanat oder ein mehrkerniges Polyisocyanat ist.

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein magnetisches Aufzeichnungsmedium, Aufzeichnungsmaterial oder Speichermedium, insbesondere ein magnetisches Aufzeichnungsmedium mit einer Deckschicht mit einem Bindemittel mit verbesserten Eigenschaften.

Thermoplastische Polyurethanharze, die eine oder mehrere terminale bzw. endständige Hydroxylgruppen aufweisen und insbesondere als Bindemittel für Magnetbänder oder dergleichen verwendet werden, werden in Form einer Lösung in einem Lösungsmittel eingesetzt, beispielsweise einem Keton, wie beispielsweise Aceton, Äthylacetat, Butylacetat, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder dergleichen; einem aromatischen Kohlenwasserstoff, beispielsweise Toluol, Isophoron oder dergleichen; einem Alkohol, beispielsweise Isopropylalkohol oder dergleichen; oder Mischungen aus diesen Lösungsmitteln. Diese thermoplastischen Polyurethanharze besitzen jedoch den Nachteil, daß ihre Löslichkeit in den oben angegebenen Lösungsmitteln dann schlecht wird, wenn die Konzentration der Urethangruppen in dem Polyurethanharz durch Erhöhen des Anteils eines niedrigmolekularen Diols gesteigert wird, um auf diese Weise die Wärmebeständigkeit und die Lösungsmittelbeständigkeit des gebildeten thermoplastischen Polyurethanharzes zu verbessern. Dies hat zur Folge, daß in diesen Fällen ein Lösungsmittel mit einer starken lösenden Wirkung auf das Polyurethanharz und einer hohen Polarität eingesetzt werden muß. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Methylformamid, Tetrahydrofuran und dergleichen. Diese Lösungsmittel besitzen jedoch den Nachteil, daß sie die Oberfläche der Grundfolie, eines beschichteten Gegenstands oder dergleichen korrodieren, wenn man diese Materialien mit einem ein solches Lösungsmittel enthaltenden Produkt

in Kontakt bringt, was zur Folge hat, daß Runzeln oder Oberflächenunebenheiten verursacht werden oder in gewissen Fällen sogar bestimmte Oberflächenbereiche abgelöst werden. Demzufolge ist die über die Steigerung der Urethangruppenkonzentration in dem gebildeten thermoplastischen Polyurethanharz zu erreichende Eigenschaftsverbesserung begrenzt.

Als Methode zur Verbesserung insbesondere der Wärmebeständigkeit und der Lösungsmittelbeständigkeit von thermoplastischen Polyurethanharzen ist bereits ein Verfahren bekannt, gemäß dem ein Polyisocyanat, wie das Handelsprodukt "Coronate L" (der Firma Nippon Polyurethane Kogyo K.K.) zu einem thermoplastischen Polyurethanharz, welches eine oder mehrere terminale Hydroxylgruppen aufweist, zugesetzt und die erhaltene Mischung einer Kettenverlängerungsreaktion oder Vernetzungsreaktion unterworfen wird. Bei dieser Methode reagieren die an den Enden der Kette des thermoplastischen Polyurethanharzes vorhandenen beiden Hydroxylgruppen und die Urethanbindungen in der Molekülkette mit dem Polyisocyanat. Insbesondere die Reaktion der Urethanbindung mit der Isocyanatgruppe des Polyisocyanats, die als Allophanatreaktion bezeichnet wird, d. h. die Reaktion, bei der die Allophanatbindung gebildet wird, erfordert eine hohe Temperatur und kann in dem gebildeten Polyurethanharz keine ausreichende Netzwerkstruktur erzeugen, wenn das Harz zur Ausbildung eines Überzugs eingesetzt wird.

Für Bindemittel für Magnetbänder und dergleichen, in denen ein anorganischer Füllstoff oder dergleichen dispergiert oder enthalten ist, ist es notwendig, daß sie neben verschiedenen physikalischen Eigenschaften, wie Beständigkeit, Haftung an einem Substratmaterial und dergleichen, eine gute Verarbeitbarkeit während des Be-

- schichtungsvorgangs, gute Trocknungseigenschaften, gute Nachbeschichtbarkeit, gute Härtungsgeschwindigkeit, gute Flüssigkeitseigenschaften oder dergleichen aufweisen. Von besonderer Bedeutung sind jene charakteristischen
- 5 Eigenschaften von thermoplastischen Polyurethanharzen im Hinblick auf die Sedimentation, den Oberflächenglanz des gehärteten Produkts und dergleichen. Insbesondere ist es für Bindemittel für Magnetbänder weiterhin erforderlich, daß das zu verwendende thermoplastische Polyurethanharz
- 10 günstige elektromagnetische Eigenschaften und Charakteristiken ermöglicht, die von der Dispergierbarkeit des Pigments in dem Polyurethanharz abhängen. Herkömmliche thermoplastische Polyurethanharze leiden jedoch an dem Nachteil, daß ihre Dispergierwirkung auf Pigmente, anorgani-
- 15 sche Füllstoffe oder dergleichen schlecht ist, so daß ein erhebliches Bedürfnis für thermoplastische Polyurethanharze mit verbesserten Dispersionseigenschaften oder Dispergierverhalten besteht.
- 20 Da Polyurethanharze eine wesentlich größere Abriebbeständigkeit als andere Harze aufweisen, muß man charakteristische Eigenschaften erwarten, wenn man Polyurethanharze mit anderen Harzen vermischt. Die herkömmlichen thermoplastischen Polyurethanharze zeigen jedoch keiner-
- 25 lei zufriedenstellende Verträglichkeit mit anderen Harzen.
- Eine Methode zur Verbesserung der Wärmebeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit eines thermoplastischen Poly-
- 30 urethanharzes unter Beibehaltung der günstigen Trocknungseigenschaften und der Biegsamkeit des Polyurethanharzes besteht darin, dem Harz durch Vernetzen der Polyurethan-Molekülketten eine dreidimensionale Netzstruktur zu verleihen. Diese Methode ermöglicht die Ausbildung einer
- 35 dreidimensionalen Netzstruktur in dem Polyurethanharz



durch Zugabe eines Härters, der mit den funktionellen Gruppen des thermoplastischen Polyurethanharzes zu reagieren vermag, welches mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweist, die mit dem Härter reagieren können.

- 5 Thermoplastische Polyurethanharze dieser Art ergeben jedoch kein magnetisches Aufzeichnungsmedium mit ausreichender Dispergierbarkeit für die magnetischen oder magnetisierbaren Teilchen oder Pulvermaterialien und zeigen eine ungenügende Abnutzungsbeständigkeit, Härbarkeit und Lösungsmittelbeständigkeit.
- 10

- Da das Pigment, der anorganische Füllstoff oder dergleichen, die in den Bindemitteln für Magnetbänder oder dergleichen enthalten sind, selbst dann, wenn sie in ausreichendem Umfang getrocknet worden sind, ein Adsorptionsvermögen für Wasser und/oder chemisch gebundenes Wasser besitzen, zeigen sie ein hydrophiles Verhalten und eine Verträglichkeit mit Verbindungen, die Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Sulfongruppen, tert.-Aminogruppen, quartäre Aminogruppen oder dergleichen aufweisen. Dies hat zur Folge, daß man die Dispergierbarkeit von verschiedenartigen Bindemitteln durch eine Adsorption unter Vermittlung dieser Gruppen verbessern kann.
- 15
- 20

- 25 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, ein magnetisches Aufzeichnungsmedium oder Speichermedium zu schaffen, welches eine Schicht umfaßt, die als Bindemittel ein thermoplastisches Polyurethanharz mit verbesserter Wärmebeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit aufweist, welches eine erhöhte Dispergierbarkeit für Pigmente, anorganische Füllstoffe und dergleichen, eine erhöhte Verträglichkeit mit anderen Harzen und Lösungsmitteln besitzt und zu einer dreidimensionalen Netzstruktur vernetzt werden kann.
- 30

35

Diese Aufgabe wird nun gelöst durch das magnetische Auf-

zeichnungsmedium oder Speichermedium gemäß Hauptanspruch. Die Unteransprüche betreffen besonders bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsgegenstandes.

- 5 Das erfindungsgemäß als Bindemittel verwendete thermoplastische Polyurethanharz ist durch eine Polyaddition eines langkettigen Diols (A) mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis 3000, eines organischen Diisocyanats (C) und
- 10 eines kurzkettigen Triols (D) mit einem Molekulargewicht von weniger als etwa 500 und gegebenenfalls eines kurzkettigen Diols (B) mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 50 bis 500 erhältlich, wobei die Strukturen über ihre Formeln und die angewandten Mengenverhältnisse nachfolgend näher erläutert werden.
- 15 Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die Polyadditionsreaktion eines kurzkettigen Triols (D), welches eine spezifische, nachfolgend erläuterte Struktur aufweist und als ein Bestandteil des thermoplastischen Polyurethanharzes mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen an seinen Enden eingesetzt wird, mit einem langkettigen Diol und einem organischen Diisocyanat und gewünschtenfalls einem kurzkettigen Diol bei Anwendung spezifischer Mengenverhältnisse eine selektive Umsetzung bewirkt, bei der ein
- 20 thermoplastisches Polyurethanharz gebildet wird, welches eine oder mehrere terminale Hydroxylgruppen aufweist und welches zusätzlich mindestens eine Hydroxylgruppe an einer Seitenkette trägt und welches in den Fällen, da ein stickstoffhaltiges kurzkettiges Triol der nachfolgend beschriebenen Art verwendet wird, mindestens eine Hydroxylgruppe an deren Seitenkette und mindestens eine tertiäre Aminogruppe an der Hauptkette aufweist, ohne daß eine Gelierung des Materials während seiner Herstellung erfolgt, unabhängig davon, daß ein Triol als Ausgangsmaterial eingesetzt wird, welches drei funktionelle Gruppen
- 30 aufweist. Es hat sich gezeigt, daß diese spezifischen er-
- 35

findungsgemäß eingesetzten thermoplastischen Polyurethanharze ohne weiteres mit einem Polyisocyanat oder dergleichen gehärtet werden können und den herkömmlichen thermoplastischen Polyurethanharzen in ihren Eigenschaften erheblich überlegen sind. So weist das erfindungsgemäße thermoplastische Polyurethanharz eine stark verbesserte Wärmebeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit bei einer hohen Dispergierbarkeit für Pigmente, anorganische Füllstoffe und andere Additive auf und ist mit anderen Harzen in vorteilhafter Weise verträglich, was eine Folge ist der an der Seitenkette vorhandenen Hydroxylgruppe bzw. Hydroxylgruppen und/oder der in der Hauptkette vorliegenden einen oder mehreren Hydroxylgruppen und/oder tertiären Aminogruppe.

15

Die Erfindung sei im folgenden näher unter Bezugnahme auf die Zeichnung erläutert. In den Zeichnungen zeigen:

20

Fig. 1 eine graphische Darstellung, die die Beziehung zwischen dem Erweichungspunkt der Polyurethanharze der Beispiele 3 und 6 und des Vergleichsbeispiels 1 und den Mengen eines Vinylchlorid/Vinylacetat/Vinylalkohol-Copolymers ("VAGH") verdeutlicht;

25

Fig. 2 eine graphische Darstellung, die die Änderung des Glanzes verschiedener Bindemittelzusammensetzungen auf der Grundlage eines Polyurethanharzes und dem Nitrocellulosegehalt verdeutlicht;

30

35

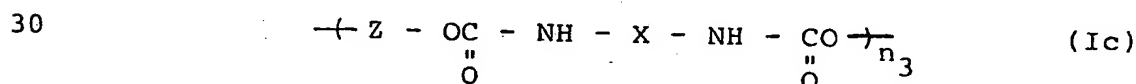
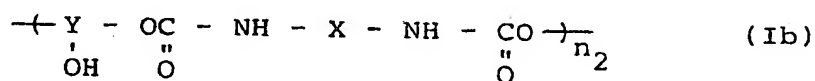
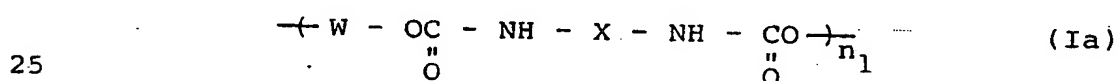
Fig. 3 eine graphische Darstellung, die die Änderung der abgeriebenen Pulvermenge unterschiedlicher Bindemittelzusammensetzungen, wie sie in der Fig. 2 dargestellt sind, zeigt;

Fig. 4 eine graphische Darstellung, die die Änderung der abgeriebenen Pulvermenge und des Reibungskoeffizienten mit der Zusammensetzung des Bindemittels, welches ein Vinylchloridharz enthält, verdeutlicht;

Fig. 5 und 6 graphische Darstellungen, die die Änderung des Rechteckverhältnisses  $R_s(\%)$  und die Bruchdehnung mit der Zusammensetzung von Polyvinylbutyral enthaltenden Bindemitteln verdeutlichen; und

Fig. 7 eine graphische Darstellung, die die Änderung der Haftfestigkeit und der abgeriebenen Pulvermenge mit der Zusammensetzung von Bindemitteln verdeutlicht, welche einen Polyäther des Bisphenol A-Typs enthalten.

Das für das erfindungsgemäße magnetische Aufzeichnungsmedium zu verwendende thermoplastische Polyurethanharz umfaßt eine Kombination von Einheiten der folgenden Formeln Ia, Ib und Ic:



(worin W für einen durch Abspalten der beiden Hydroxylgruppen eines langkettigen Diols (A) mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis 3000 gebildeten Rest;

X für einen durch Abspalten der beiden Isocyanatgruppen eines organischen Isocyanats (C) gebildeten Rest;

5 Y für einen durch Abspalten von zwei Hydroxylgruppen eines kurzkettigen Triols (D) mit einem Molekulargewicht im Bereich von weniger als etwa 500 gebildeten Rest;

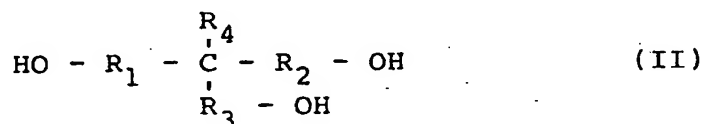
10 Z für einen durch Abspalten der zwei Hydroxylgruppen eines kurzkettigen Diols (B) mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 50 bis 500 gebildeten Rest;

$n_1$  und  $n_2$  jeweils für positive ganze Zahlen; und

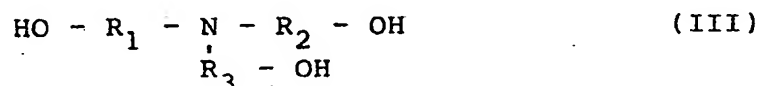
$n_3$  für 0 oder eine positive ganze Zahl stehen;

wobei das kurzkettige Triol (D) den allgemeinen Formeln

15 II oder III



20



entspricht,

25 (in denen  $\text{R}_1$  eine Gruppe der Formel  $-(\text{CH}_2)_m-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$  (worin  $m$  und  $n$  jeweils ganze Zahlen von 0 bis 6 mit der Maßgabe darstellen, daß, wenn einer der Indizes  $m$  und  $n$  0 bedeutet, der andere eine von 0 verschiedene ganze Zahl darstellt);

30

$\text{R}_2$  eine Gruppe der Formel  $-(\text{CH}_2)_p-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_q$  (worin  $p$  und  $q$  jeweils ganze Zahlen von 0 bis 6 mit der Maßgabe darstellen, daß, wenn einer der Indizes  $p$  und  $q$  0 ist, der andere eine von 0 verschiedene ganze Zahl darstellt);

35

$R_3$  eine Gruppe der Formel  $\text{---}(\text{CH}_2\text{---})_r\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---}$

(worin  $r$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 3 darstellt);

5 oder der Formel  $\text{---}(\text{OCH}_2\text{---})_r\text{---}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---}$

(worin  $r$  eine ganze Zahl von 0 bis 3 darstellt); und

10  $R_4$  eine Gruppe der Formel  $\text{---C}_s\text{H}_{2s+1}$   
(worin  $s$  eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 4 darstellt); bedeuten); und ist

erhältlich durch eine Polyadditionsreaktion des langkettigen Diols (A) mit dem organischen Diisocyanat (C) und dem kurzkettigen Triol (D) und gegebenenfalls dem kurzkettigen  
15 Diol (B) in den folgenden Verhältnissen:

$$(i) \quad b/a \leq 3$$

$$(ii) \quad 1 < c/(a+b) < 3$$

$$(iii) \quad 1/2 \leq \frac{c-(a+b)}{d} < 1$$

20

(worin  $a$  für die Molzahl des langkettigen Diols (A);  
 $b$  für die Molzahl des kurzkettigen Diols (B);  
 $c$  für die Molzahl des organischen Diisocyanats (C);  
und

25  $d$  für die Molzahl des kurzkettigen Triols (D) stehen).

Wenn das verwendete kurzkettige Triol (D) ein Triol der allgemeinen Formel II ist, handelt es sich bei dem erhaltenen thermoplastischen Polyurethanharz um ein Polymer  
30 der allgemeinen Formeln Ia, Ib und Ic, welches nicht weniger als eine Hydroxylgruppe in der Seitenkette aufweist. Wenn das verwendete kurzkettige Triol (D) ein Triol der allgemeinen Formel III ist, ist das gebildete thermoplastische Polyurethanharz ein Polymeres der allgemeinen Formeln  
35 Ia, Ib und Ic, bei dem nicht weniger als eine Hydroxyl-

gruppe in der Seitenkette und gleichzeitig nicht weniger als eine tertiäre Aminogruppe in der Hauptkette vorhanden sind. Die durch die allgemeinen Formeln Ia, Ib und Ic verdeutlichten sich wiederholenden Einheiten können in  
5 einer gewissen Regelmäßigkeit oder in statistischer Folge angeordnet sein.

Das für das thermoplastische Polyurethanharz verwendete langkettige Diol (A) besitzt ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 500 bis 3000 und schließt beispielsweise  
10 Polyesterdiole, Polyätherdiole, Polyäther-ester-glykole und dergleichen ein.

Das Polyesterdiol kann beispielsweise ein Polyesterdiol  
15 sein, welches erhältlich ist durch Reaktion einer aliphatischen Dicarbonsäure, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure oder dergleichen; einer aromatischen Dicarbonsäure, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure oder dergleichen; oder eines Esters der Carbonsäure  
20 mit einem niedrigmolekularen Alkohol, wie dem Methylester oder dem Äthylester der Carbonsäure; mit einem Glykol, wie Äthylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexanglykol, Diäthylenglykol, Neopentylglykol oder dergleichen, einem Äthylenoxidaddukt von Bisphenol A oder  
25 dergleichen oder Mischungen davon; oder einem Polyesterdiol des Lacton-Typs, die man durch spaltende Polymerisation eines Lactons, wie  $\epsilon$ -Caprolacton oder dergleichen erhält. Das Polyätherdiol kann beispielsweise ein Polylakyl-  
30 lenäther-glykol, wie Polyäthylenglykol, Polypropylenäther-glykol, Polytetramethylenätherglykol oder dergleichen oder ein Polyätherglykol sein, welches durch Copolymerisation dieser Glykole erhältlich ist. Die Polyäther-ester-glykole schließen beispielsweise die Polyesteräther-glykole ein, die man durch Umsetzen der oben beschriebenen Polyalkylen-äther-glykole mit einer aliphatischen Dicarbonsäure oder einer aromatischen Dicarbonsäure erhält, wie  
35

sie oben als Polyolbestandteil aufgezählt sind.

- Wenn man ein langkettiges Diol mit einem zu geringen Molekulargewicht verwendet, zeigt das gebildete thermoplastische Polyurethanharz eine verminderte Flexibilität oder Biegsamkeit, da die Konzentration der Urethangruppen derart groß ist, daß selbst dann, wenn man die Verhältnisse der anderen notwendigen Bestandteile entsprechend berücksichtigt, die Löslichkeit des Polyurethanharzes in Lösungsmitteln im allgemeinen derart gering ist, daß man die Harze nicht lösen kann. Wenn das langkettige Diol ein zu großes Molekulargewicht aufweist, ist die Konzentration der Urethangruppen in dem gebildeten Polyurethanharz wegen der zu großen Menge des langkettigen Diols in dem Harz derart gering, daß auf der einen Seite die Abriebeigenschaften des Urethanharzes und auf der anderen Seite dessen elastomere Eigenschaften sich verschlechtern.
- 20 Das gegebenenfalls für das thermoplastische Polyurethanharz zu verwendende kurzkettige Diol (B) besitzt ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 50 bis 500 und schließt beispielsweise aliphatische Glykole, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexanglykol, Neopentylglykol oder dergleichen oder aromatische Dirole, wie die Äthylenoxidaddukte oder Propylenoxidaddukte von Bisphenol A, die Äthylenoxidaddukte von Hydrochinon oder dergleichen ein. Das kurzkettige Diol (B) kann einzeln oder in Form einer Kombination von mehreren Verbindungen verwendet werden. Die Anwendung des kurzkettigen Diols (B) ermöglicht es, die gewünschten Eigenschaften des gebildeten thermoplastischen Polyurethanharzes in größerem Ausmaß zu erreichen, wenn man die oben angegebenen Mengenverhältnisse anwendet.

35

Das für das thermoplastische Polyurethanharz zu verwenden-



de organische Diisocyanat (C) schließt beispielsweise ali-  
 phatische Diisocyanate, aromatische Diisocyanate und ali-  
 cyclische Diisocyanate ein, wie Hexamethylen-diisocyanat,  
 Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Me-  
 5 thyleyclohexandiisocyanat, Tolylendiisocyanat, 4,4'-Di-  
 phenylmethandiisocyanat, Ditolylendiisocyanat, p-Xylol-  
 diisocyanat, Naphthalindiisocyanat, Dianisidindiisocyanat,  
 Xylylendiisocyanat oder dergleichen. Die Diisocyanate (C),  
 können in Form von Einzelverbindungen oder in Kombination  
 10 mehrerer Verbindungen eingesetzt werden.

Das für die Bildung des thermoplastischen Polyurethanhar-  
 zes eingesetzte kurzkettige Triol (D) besitzt ein Moleku-  
 largewicht unterhalb etwa 500 und ist insbesondere eine  
 15 Verbindung der oben angegebenen allgemeinen Formeln II  
 oder III. Als repräsentative Vertreter der Triole der  
 allgemeinen Formel II kann man beispielsweise die folgen-  
 den Verbindungen nennen:

20	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$	Glycerin
	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Äthylenoxidaddukt von Glycerin
	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	Äthylenoxidaddukt eines Glycerinäthylenoxids
25	$\text{HOCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$	2-Methylpropan-1,2,3- triol
	$(\text{OHC}_2\text{H}_4)_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	4-Bis(2-hydroxyäthyl)- 2-hydroxypentan
	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$	3-Methylpentan-1,3,5- triol
30	$\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$	1,2,6-Hexantriol

Als Triole der allgemeinen Formel III kann man insbesonde-

re die folgenden Verbindungen verwenden:

- |    |   |  |
|----|---|--|
| 5  | $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$<br>$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$<br>$(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4)_2=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ | 1- $\beta$ -Bis(2-hydroxyäthyl)-<br>amino-2-propanol (N-<br>Isopropanol-diäthanol-<br>amin)<br>Propylenoxidaddukt von<br>Diäthanolamin<br>Äthylenoxidaddukt von<br>N-Isopropanoldiäthanol-<br>amin |
| 10 |   |  |

- Vorzugsweise verwendet man ein kurzkettiges Triol (D) der allgemeinen Formel III, welches mindestens eine tertiäre Aminogruppe aufweist, da diese Triole zwei primäre Hydroxylgruppen, die im wesentlichen in ihrer Reaktivität mit den Isocyanatgruppen äquivalent sind, und eine sekundäre Hydroxylgruppe mit geringerer Reaktivität aufweisen. Dies ist eine Folge der Tatsache, daß die tertiäre Aminogruppe eine katalytische Wirkung auf die Urethangruppenbildung ausübt, so daß dann, wenn man das thermoplastische Polyurethanharz unter Verwendung des genannten Triols als Kettenverlängerungsmittel nach der Vorpolymermethode herstellt, wie sie nachfolgend näher erläutert werden wird, die Kettenverlängerungsreaktion schneller abläuft, wobei die Dispergierbarkeit des erhaltenen Polyurethanharzes im Hinblick auf Pigmente, anorganische Füllstoffe oder dergleichen wesentlich verbessert wird wegen der in der Hauptkette des Polymers vorhandenen tertiären Aminogruppe und der Hydroxylgruppen, die über mehrere Kohlenstoffatome voneinander getrennt angeordnet sind und die auf die Teilchen des Pigments, des anorganischen Füllstoffs oder dergleichen einwirken, so daß deren Adsorbierbarkeit wesentlich mehr gesteigert wird als wenn nur die Hydroxylgruppen oder die tertiäre Aminogruppe in der Hauptkette

des Polyurethanharzes vorhanden sind, wegen der selektiven Adsorbierbarkeit des Polyurethans bezüglich des Pigments und dergleichen. Weiterhin ist es bevorzugt, das eine tertiäre Aminogruppe aufweisende Triol der allgemeinen Formel III zu verwenden, da die tertiäre Aminogruppe als Katalysator für die Urethanbildungsreaktion angewandt werden kann, wenn das Polyurethanharz durch Zugabe eines Härters, wie eines Polyisocyanats in ein dreidimensionales Netzwerk umgewandelt wird.

10

Im folgenden sei das Verfahren zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethanharzes erläutert, welches für das erfindungsgemäße magnetische Aufzeichnungsmedium eingesetzt wird.

15

Man kann das thermoplastische Polyurethanharz dadurch herstellen, daß man das langkettige Diol (A), das kurzkettige Triol (D) und das organische Diisocyanat (C) und gewünschtenfalls das kurzkettige Diol (B) in den folgenden Mengenverhältnissen einer Polyadditionsreaktion unterwirft:

20

$$(i) \quad b/a \leq 3$$

$$(ii) \quad 1 < c/(a+b) < 3$$

25

$$(iii) \quad 1/2 \leq [c - (a+b)]/d < 1$$

(worin a, b und c die oben angegebenen Bedeutungen besitzen).

30

Man kann die Polyadditionsreaktion nach an sich bekannten Verfahrensweisen durchführen. Beispielsweise kann man ein Einstufenverfahren (one-shot method) anwenden, gemäß dem sämtliche Bestandteile gleichzeitig miteinander umgesetzt werden; man kann eine Vorpolymer-I-Methode anwenden, bei der zunächst eine Mischung aus dem langkettigen Diol (A)

35

und dem kurzkettigen Diol (B) mit dem organischen Diisocyanat (C) unter Bildung eines Vorpolymer mit einer oder mehreren Isocyanatgruppen an der oder den terminalen Enden umgesetzt wird, wonach man das kurzkettige Triol (D) zusetzt, um eine Kettenverlängerung und die Einführung einer oder mehrerer Hydroxylgruppen in die Seitenkette zu bewirken; und man kann schließlich eine Vorpolymer-II-Methode anwenden, bei der das langkettige Diol (A) mit dem organischen Diisocyanat (C) zu einem Vorpolymer umgesetzt wird, welches eine oder mehrere endständige Isocyanatgruppen aufweist, wonach man das erhaltene Polymer mit einer Mischung aus dem kurzkettigen Diol (B) und den kurzkettigen Triol (D) umsetzt, so daß sich eine Kettenverlängerung und die Einführung von einer oder mehreren Hydroxylgruppen in die Seitenkette ergeben.

Die Tatsache, daß das Verhältnis  $b/a$  gemäß der oben angegebenen Bedingung (i) nicht größer ist als 3 bedeutet, daß das Molverhältnis des kurzkettigen Diols (B) zu dem langkettigen Diol (A) nicht größer ist als 3. Wenn das Verhältnis  $b/a$  zu groß ist, wird die Urethankonzentration in dem erhaltenen Polyurethanharz derart groß, daß das Harz nur in einem Lösungsmittel wie Äthylacetat, Methyläthylketon, Toluol oder dergleichen gelöst werden kann und damit für Magnetbänder und dergleichen nicht geeignet ist. Wenn man ein geradkettiges Diol, wie Äthylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol oder dergleichen als kurzkettiges Diol verwendet, ist es bevorzugt, das Verhältnis  $b/a$  auf nicht mehr als 1 und vorzugsweise nicht mehr als 0,5 einzustellen. Wenn ein verzweigtes kurzkettiges Diol, wie Neopentylglykol oder das Äthylenoxidaddukt oder Propylenoxidaddukt von Bisphenol A verwendet wird, wird die Löslichkeit des Urethanharzes verbessert, so daß man ein größeres  $b/a$ -Verhältnis als bei dem Einsatz eines geradkettigen Diols anwenden kann. Wenn das Verhältnis  $b/a$  we-

sentlich größer ist als 3, so ist dies wegen der verminder-  
ten Löslichkeit des Harzes nicht bevorzugt.

- Das mit der Bedingung (ii) bezeichnete Verhältnis be-  
5 trifft die Zusammensetzung der Vorpolymeren, welches eine  
oder mehrere endständige Isocyanatgruppen aufweist und  
nach der Vorpolymer-I-Methode hergestellt wird und bedeu-  
tet insbesondere, daß das Molverhältnis von organischem  
Diisocyanat (C) zu der Summe von langkettigem Diol (A)  
10 und kurzkettigem Diol (B) größer als 1 und kleiner als 3  
ist. Wenn das Molverhältnis nicht größer ist als 1, kann  
das kurzkettige Triol (D) wegen der Beziehung (iii) nicht  
eingesetzt werden. Wenn das oben bezeichnete Molverhält-  
nis (ii) größer ist als 3, so ist dies wegen des freien  
15 Diisocyanatgehalts im allgemeinen nicht bevorzugt, d. h.  
wegen der Tatsache, daß als Folge der hohen Isocyanatkonzentration in dem nach der Vorpolymer-I-Methode erhältlichen Vorpolymer die Menge des nichtumgesetzt verbliebenen organischen Diisocyanats (C) zu groß ist. Dies ist auch  
20 deswegen unerwünscht, weil es extrem schwierig ist, die Kettenverlängerungsreaktion zur Einführung der Hydroxylgruppen in die Seitenketten des Polyurethans unter Kontrolle zu halten, da die Reaktion mit dem kurzkettigen Triol als Folge der großen Menge des kurzkettigen Triols  
25 (D) zu schnell abläuft. Dies ist weiterhin unerwünscht, da in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen ein Produkt gebildet werden kann, welches vernetzte Bereiche und/oder unlösliche Bereiche aufweist. Insbesondere wenn das Einstufenverfahren angewandt wird, wird das Verhältnis  
30 von auf das kurzkettige Triol zurückgehenden sekundären Hydroxylgruppen zu den anderen Hydroxylgruppen in dem erhaltenen Polyurethanharz derart groß, daß die Konzentration der sekundären Hydroxylgruppen relativ groß ist, was zur Folge hat, daß die relative Geschwindigkeit, die  
35 durch das Produkt der Reaktionsgeschwindigkeitskonstan-

ten mit der Konzentration der Reaktionsmischung repräsentiert wird, sich der Reaktionswahrscheinlichkeit nähert, so daß die sekundären Hydroxylgruppen des kurzkettigen Triols (D), die in die Seitenkette des Materials eingeführt werden sollen, ebenfalls durch die Umsetzung mit der Isocyanatgruppe verbraucht werden, was die Polymerisation der geraden Kette erschwert. Das Verhältnis liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 1,02 bis 2,5 und noch bevorzugter im Bereich von etwa 1,05 bis 2,0.

Die oben angegebene Beziehung (iii) bedeutet, daß das Molverhältnis von Vorpolymer, welches an seinen Enden eine oder mehrere Isocyanatgruppen aufweist und zuvor nach der Vorpolymer-I-Methode hergestellt worden ist, zu kurzkettigem Triol (D), welches als Bestandteil für die Kettenverlängerung verwendet wird, d. h. das Verhältnis von an beiden Enden des Vorpolymer vorhandenen Isocyanatgruppen (NCO) zu den primären Hydroxylgruppen des Triols nicht kleiner ist als 1/2 und nicht größer als 1, wenn man davon ausgeht, daß die sekundäre Hydroxylgruppe des kurzkettigen Triols (D) an der Reaktion nicht teilnimmt.

In der nachfolgenden Tabelle I repräsentiert einerseits die durch die Gleichung  $\gamma = \text{NCO/OH}$  wiedergegebene Hydroxylgruppe die Konzentration der beiden Hydroxylgruppen ausschließlich der sekundären Hydroxylgruppe des kurzkettigen Triols (D) und andererseits die durch die Gleichung  $\gamma = \text{NCO/OH}$  wiedergegebene NCO-Gruppe die Konzentration der Isocyanatgruppen an beiden Enden des nach der Vorpolymer-I-Methode hergestellten Vorpolymer. Dies bedeutet, daß die folgende Beziehung gilt:

$$\gamma = \frac{c-(a+b)}{d} = \text{NCO/OH}.$$

TABELLE I

Beziehung zwischen  $\gamma$  und der Struktur des Polyurethanharzes (Vorpolymer-I-Methode)

5

	$\gamma$	$P^*$	$n^{**}$
	0,50	1	2
	2/3 (= 0,667)	2	3
	0,75	3	4
10	0,80	4	5
	0,90	9	10
	0,95	19	20
	0,99	99	100

15 \*)  $P = \gamma / (1 - \gamma)$ \*\*)  $n$  = Anzahl der Seitenketten-Hydroxylgruppen

In der obigen Tabelle I bedeutet  $\gamma = 0,5$ , daß das Polyurethanharz aus einem Vorpolymer resultiert, welches ein Triol an beiden Enden aufweist und an beiden Enden eine Hydroxylgruppe sowie eine oder mehrere Hydroxylgruppen an der oder den Seitenketten trägt, d. h. seitenständige Hydroxylgruppen aufweist. Vorzugsweise ist  $\gamma$  nicht kleiner als 2/3, was bedeutet, daß das Polyurethanharz Seitenketten-Hydroxylgruppen im mittleren Abschnitt der Molekülkette aufweist, so daß die Vernetzung über den Mittelabschnitt lediglich an den Enden erfolgen kann, wenn das Material mit einem Härter gehärtet wird, was zur Folge hat, die die Wärmebeständigkeit und die Lösungsmittelbeständigkeit in bemerkenswerter Weise erhöht werden können. Bevorzugter liegt  $\gamma$  im Bereich von 0,80 bis 0,99 und vorzugsweise enthält das Polyurethanharz nicht weniger als fünf Seitenketten-Hydroxylgruppen pro Molekül. Wenn  $\gamma$ , d.h. das oben angesprochene Verhältnis (iii) einen Wert von mehr als 1 besitzt, ergibt sich selbst dann, wenn

die sekundäre Hydroxylgruppe des kurzkettigen Triols ebenfalls einer Reaktion unterliegt, ein Gelieren des erhaltenen Polymers, so daß man kein geradkettiges Polymer erhalten kann. Demzufolge ist es erforderlich, daß die oben angesprochene Beziehung (iii) einen Wert von weniger als 1 aufweist.

Das zur Erzielung der erfindungsgemäß angestrebten Eigenschaften und Effekte notwendige Molekulargewicht des thermoplastischen Polyurethanharzes ist vorzugsweise größer als etwa 5000 und noch bevorzugter größer als etwa 9000, wenngleich es von der Struktur des Materials abhängt. Wenn das gebildete thermoplastische Polyurethanharz ein zu geringes Molekulargewicht aufweist, wird das Material zu spröde, zeigt eine geringe Bruchfestigkeit und eine niedrige Dehnung.

Es bestehen Bereiche für die optimalen Konzentrationen der Seitenketten-Hydroxylgruppen und der tertiären Aminogruppen des Harzes. Wenn die optimalen Konzentrationen oberhalb der Obergrenzen liegen, sind die Flüssigkeitseigenschaften der Dispersion derart thixotrop, daß die Verarbeitbarkeit beeinträchtigt wird, wenn ein Pigment oder dergleichen als Bestandteil eines Bindemittels in diesem dispergiert werden soll. Wenn andererseits die Konzentrationen unterhalb der Untergrenzen liegen, sind die die Adsorption bewirkenden hydrophilen Gruppen in derart geringer Zahl vorhanden, daß das Dispergiervermögen ebenso schlecht ist wie das von herkömmlichen thermoplastischen Polyurethanharzen, und es ergibt sich eine geringe Vernetzungsdichte, so daß beim Vernetzen mit einem Härter, wie einem Polyisocyanat, ein ausreichender Vernetzungseffekt nicht erreicht werden kann. Vorzugsweise liegen die Konzentrationen im allgemeinen im Bereich von etwa 0,01 bis 1,0 mMol/g, wenngleich sie von deren Anwen-



dungszwecken und den angestrebten Eigenschaften abhängen.

Die für die Herstellung des thermoplastischen Polyurethanharzes angewandten Verfahren zur Polyadditionsreaktion schließen beispielsweise die Schmelz-Polymerisation, bei der die Reaktion in der Schmelze durchgeführt wird, und die Lösungs-Polymerisation ein, bei der die Reaktion in einer Lösung der oben bezeichneten Ausgangsmaterialien in einem inerten Lösungsmittel, wie Äthylacetat, Methyläthylketon, Aceton, Toluol oder dergleichen oder Mischungen davon durchgeführt wird. Für die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten thermoplastischen Polyurethanharze, die in Form einer Lösung mit einem Lösungsmittel eingesetzt werden, ist die Lösungs-Polymerisation bevorzugt. Vorzugsweise führt man die Schmelz-Polymerisation bei der Herstellung des Vorpolymers und vor der Kettenverlängerungsreaktion durch, während man die Lösungs-Polymerisation der Vorpolymere in einer Lösung dieser Materialien in einem inerten Lösungsmittel bewirkt.

Bei der Reaktion zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Polyurethanharze kann man eine metallorganische Verbindung, wie eine zinnorganische Verbindung, beispielsweise Zinn(II)-octylat, Dibutylzinn-dilaurat oder dergleichen, oder ein tertiäres Amin, beispielsweise N-Methylmorpholin, Triäthylamin oder dergleichen als Katalysator zusetzen. Zur Steigerung der Stabilität des Produkts kann man Antioxidantien, ultraviolett absorbierende Mittel, die Hydrolyse verhindernde Mittel oder dergleichen in Mengen von etwa 5 % oder weniger, bezogen auf die Feststoffe, zugeben.

Die in der oben beschriebenen Weise gebildeten thermoplastischen Polyurethanharze können als Bindemittelbestandteil zur Bildung eines gehärteten Materials verwenden

det werden, welches man durch Reaktion mit einem Polyisocyanat-Härter erhält.

Als Polyisocyanat-Härter kann man beispielsweise aliphatische Polyisocyanate, aromatische Polyisocyanate oder dergleichen verwenden. Als aliphatische Polyisocyanate kann man beispielsweise Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Methylcyclohexandiisocyanat nennen. Als aromatische Polyisocyanate kann man beispielsweise Tolylendiisocyanat (und zwar die 2,4- und/oder 2,6-Isomeren), Diphenylmethandiisocyanat, Ditolylendiisocyanat, Naphthalindiisocyanat (beispielsweise 1,5-Naphthalindiisocyanat), Dianisidindiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Tris(isocyanatphenyl)-thiophosphat, Triphenylmethantriisocyanat und mehrkernige Polyisocyanate erwähnen.

Von den oben angesprochenen Polyisocyanaten kann man die Diisocyanate auch als organisches Diisocyanat (C) als Bestandteil des thermoplastischen Polyurethanharzes verwenden.

Als Bindemittelbestandteil, den man zusammen mit dem thermoplastischen Polyurethanharz und/oder jenem mit einem Polyisocyanat gehärteten Polyurethanharz verwenden kann, kann man beispielsweise Nitrocellulose, Vinylchloridharze, Polyvinylbutyrale, Polyäther des Bisphenol A-Typs, Vinylchlorid/Hydroxycarboxylat-Copolymere und dergleichen einsetzen.

Die verwendete Nitrocellulose besitzt vorzugsweise einen Stickstoffgehalt im Bereich von etwa 10 bis 13 %. Die Menge der Nitrocellulose kann etwa 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Bindemittels, betragen.

Wenn die Menge der Nitrocellulose zu gering ist, kann man die Oberflächeneigenschaften des Magnetbandes nicht

in dem gewünschten Ausmaß verbessern. Wenn der Anteil dieses Materials zu groß ist, ergibt sich das Risiko der verminderten Abnützungsbeständigkeit.

- 5 Als Vinylchloridharz kann man ein hartes Copolymer, welches einen Vinylalkoholbestandteil enthält, in einer Menge von mehr als etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von etwa 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels, einsetzen. Das Vinylchlorid-
- 10 harz kann auch ein copolymerisierbares Monomeres, wie einen Vinylester einer aliphatischen Säure, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat oder dergleichen, oder eine ungesättigte aliphatische Säure, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat oder dergleichen
- 15 enthalten. Als Vinylchloridharze kann man beispielsweise nennen Vinylchlorid/Vinylalkohol-Copolymere, Vinylchlorid/Vinylacetat/Vinylalkohol-Copolymere, Vinylchlorid/Vinylpropionat/Vinylalkohol-Copolymere, Vinylchlorid/Vinylacetat/Methylmethacrylat/Vinylalkohol-Copolymere und dergleichen.
- 20 gleichen. Wenn der Gehalt des Vinylalkohol-Bestandteils zu gering ist, besteht die Gefahr der Beeinträchtigung der Dispergierbarkeit von magnetischen oder magnetisierbaren Pulvern oder Teilchen. Wenn der Gehalt zu groß ist, wird das Bindemittel zu hygroskopisch.
- 25 Die Polyvinylbutyrale erhält man durch die Kondensationsreaktion eines Polyvinylalkohols mit Butyraldehyd. Die erfindungsgemäß verwendeten Polyvinylbutyrale besitzen im allgemeinen einen Polymerisationsgrad im Bereich von
- 30 etwa 100 bis 2000 und einen Butylierungsgrad im Bereich von etwa 55 bis 80 mmol. Vorteilhafterweise verwendet man das Polyvinylbutyral in einer Menge von etwa 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels. Wenn die Polyvinylbutyral-Menge zu gering ist, kann der
- 35 durch die Zugabe des Polyvinylbutyrals angestrebte Effekt

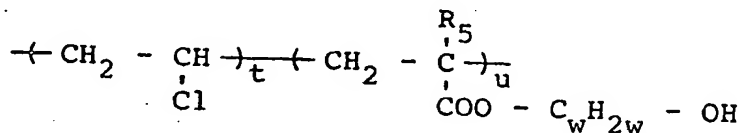
nicht erreicht werden. Wenn andererseits die Menge zu groß ist, sinkt die Bruchdehnung auf weniger als die 5 % ab, die für die praktische Anwendung notwendig sind, und man erhält zu spröde Überzüge.

5

Den Polyäther des Bisphenol A-Typs kann man beispielsweise durch Umsetzen eines Bisphenols A mit einem Alkylenoxid-halogenid in Gegenwart eines Alkalis, wie Natriumhydroxid, herstellen. Als Bisphenole A kann man 2,2-Bis(4'-oxyphenyl)-propan oder Derivate davon nennen. Als Alkylenoxid-halogenid kann man beispielsweise Epichlorhydrin, 1-Chlor-2-methyl-2,3-epoxypropan oder dergleichen verwenden. Als gesättigte aliphatische Dicarbonsäure kann man Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, 15 Azelainsäure, Sebacinsäure oder dergleichen oder erforderlichenfalls eine andere Dicarbonsäure zusetzen. Die endständige(n) Epoxygruppe(n) können geöffnet sein. Die Menge des Polyäthers des Bisphenol A-Typs kann im Bereich von etwa 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Bindemittels, liegen. Wenn die Polyäthermenge zu groß 20 ist, besteht die Gefahr, daß das Haftungsvermögen der auf einem nichtmagnetischen Trägermaterial ausgebildeten Überzugsschicht zu gering ist. Wenn die Menge des Polyäthers zu gering ist, erzielt man keinen ausreichend niedrigen 25 Reibungskoeffizienten der Überzugsschicht.

Das Vinylchlorid/Hydroxycarboxylat-Copolymer kann eine Verbindung der folgenden Formel

30



sein (worin  $\text{R}_5$  für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, 35  $t$  für eine ganze Zahl mit einem Wert von etwa 200 bis

- 800,  
u für eine ganze Zahl mit einem Wert von etwa 10 bis  
250 und  
w für eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 4 stehen).

5

Die Menge des Copolymeren kann im Bereich von 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Bindemittels, liegen.

- 10 Das die oben erwähnten Bindemittelbestandteile enthaltende Bindemittel kann für die Magnetschicht oder die Rückseitenschicht oder irgendeine andere Schicht des erfindungsgemäßen magnetischen Aufzeichnungsmediums verwendet werden.
- 15 Als magnetische oder magnetisierbare Pulver oder Teilchen kann man beispielsweise  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , eine Mischung aus  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mit Kobalt dotiertes  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CrO}_2$ , Bariumferrit, Berthollide oder ferromagnetische Legierungsteilchen, wie Fe-Co, Co-Ni, Fe-Co-Ni, Fe-Co-B,
- 20 Fe-Co-Cr-B, Mn-Bi, Mn-Al oder Fe-Co-V, Eisennitrid oder dergleichen verwenden.

- In der auf einem Grundmaterial auszubildenden Magnetschicht können Verstärkungsmaterialien, wie Aluminiumoxid, Chromoxid, Siliciumoxid oder dergleichen; Gleitmittel, wie Squalan; antistatische Mittel, wie Ruß; oder Dispergiermittel, wie Lecithin oder Olivenöl, enthalten sein.

- Bei der Einarbeitung der magnetischen oder magnetisierbaren Teilchen oder Pulver in die magnetische Beschichtungsmasse kann man Lösungsmittel, wie Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon oder dergleichen; Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol oder dergleichen; Ester, wie Methylacetat, Äthylacetat, Butylacetat, Äthyllactat, Glykolacetat, Monoäthyl-

äther oder dergleichen; Glykoläther, wie Äthylenglykol-  
dimethyläther, Äthylenglykolmonoäthyläther, Dioxan oder  
dergleichen; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol,  
Toluol, Xylol oder dergleichen; aliphatische Kohlenwasser-  
5 stoffe, wie Hexan, Heptan oder dergleichen; und substituier-  
te aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Nitropropan oder  
dergleichen verwenden.

Das Grundmaterial, auf das die magnetische Beschichtungs-  
10 masse aufgetragen wird, kann nichtmagnetisch sein und kann  
beispielsweise aus einem Polyester, wie Polyäthylentereph-  
thalat oder dergleichen, einem Polyolefin, wie Polypropy-  
len oder dergleichen, einem Cellulosederivat, wie Cellu-  
losediacetat, Cellulosetriacetat, Nitrocellulose oder  
15 dergleichen, einem Polycarbonat, einem Polyvinylchlorid,  
einem Polyimid, einem Polyamid, einem Polyhydrazid, einem  
Metall, wie Aluminium, Kupfer oder dergleichen, Papier  
oder dergleichen bestehen.

20 Die Rückseitenbeschichtung kann beispielsweise ein Gleit-  
mittel, wie Ruß, wie Ofenruß, Kanalruß, Acetylenruß, ther-  
mischer Spaltruß, Lampenruß oder dergleichen; ein anorga-  
nisches Pigment, wie  $\gamma$ -Fe-OOH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO,  
SiO, SiO<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>O, 3MgO-4SiO<sub>2</sub>-  
25 H<sub>2</sub>O, MgCO<sub>3</sub>-Mg(OH)<sub>2</sub>-3H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder dergleichen ent-  
halten.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung  
der Erfindung.

30

#### Herstellungsbeispiel 1

Man beschickt ein 5000 ml Reaktionsgefäß, das mit einem  
Rührpropeller, einem Thermometer und einem Rückflußkühler  
35 ausgerüstet ist, mit 1000 g (0,5 Mol) Äthylenadipat mit

einem Molekulargewicht von 2000 und 217,5 g (1,25 Mol) Tolylendiisocyanat (T-80 der Firma Nippon Polyurethane Kogyo K.K.) und setzt die Mischung während 3 Stunden bei 80 bis 90°C um. Dann versetzt man die Mischung mit 1200 g  
5 Methyläthylketon, 900 g Toluol, 71,4 g (0,78 Mol) Glycerin und 0,1 g Dibutylzinndilaurat, wonach man die Kettenverlängerung bei 60 bis 70°C bewirkt. Man versetzt die Reaktionsmischung mit 290 g Methyläthylketon unter Bildung einer Polyurethanharzlösung mit einem Feststoffgehalt von 35 %, einer Viskosität von 17600 cP bei 25°C und  
10 einer Hydroxylzahl von 0,60 mmol/g.

#### Herstellungsbeispiel 2

15 Zu einer Mischung aus 1250 g (1,00 Mol) Polycaprolacton-diol mit einem Molekulargewicht von 1250 und 104,2 g (1,00 Mol) Neopentylalkohol gibt man 571 g (2,28 Mol) 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 1040 g Toluol und setzt die Mischung während 4 Stunden bei 80 bis 90°C um. Dann  
20 gibt man 1000 g Methyläthylketon und 36,8 g (0,40 Mol) Glycerin zu, setzt die Reaktion bei 70°C fort und gibt schließlich 1600 g Methyläthylketon unter Bildung einer Lösung mit einem Feststoffgehalt von 35 % zu. Die Polyurethanharzlösung besitzt eine Viskosität von 10000 cP/  
25 25°C und eine Hydroxylzahl von 0,20 mmol/g.

#### Herstellungsbeispiel 3

Man setzt eine Mischung aus 1000 g (0,50 Mol) Polycaprolacton-diol mit einem Molekulargewicht von 2000, 90 g  
30 (0,10 Mol) 1,4-Butylenglykol, 146,2 g (0,87 Mol) 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 824 g Toluol und 0,1 g eines Urethanbildungskatalysators während 3 Stunden bei 90 bis 95°C um. Nach der Zugabe von 824 g Methyläthylketon und  
35 von 27,6 g (0,30 Mol) Glycerin setzt man die Mischung bei 70 bis 80°C um, wonach man weitere 550 g Methyläthylketon

zusetzt. Die erhaltene Polyurethanharzlösung mit einem Feststoffgehalt von 35 % besitzt eine Viskosität von 12000 cP/25°C und enthält ein Polyurethanharz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 60000, einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 140000 und einer Hydroxylzahl von 0,25 mMol/g.

#### Herstellungsbeispiel 4

Man beschickt das in Beispiel 1 beschriebene Reaktionsgefäß mit 1000 g (0,50 Mol) Butylenadipat mit einem Molekulargewicht von 2000 und 250,3 g (1,00 Mol) 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und setzt die Mischung während 3 Stunden bei 80 bis 90°C um. Nach der Zugabe von 1335 g Methyläthylketon, 84,8 g (0,52 Mol) N-Isopropanol-diäthanolamin und 0,1 g Dibutylzinndilaurat als Urethanbildungskatalysator führt man die Umsetzung bei 60 bis 70°C fort, wonach man 1145 g Methyläthylketon zugibt und eine Polyurethanharzlösung mit einem Feststoffgehalt von 35 %, einer Viskosität von 26000 cP/25°C, einer Hydroxylzahl von 0,39 mMol/g und einem tertiären Aminogruppengehalt von 0,39 mMol/g erhält.

#### Herstellungsbeispiel 5

Man wiederholt die Maßnahme des Herstellungsbeispiels 4 mit dem Unterschied, daß man 1250 g Hexanadipat mit einem Molekulargewicht von 2500, 243,6 g (1,45 Mol) 1,6-Hexamethylendiisocyanat und 192,4 g (1,18 Mol) N-Isopropanol-diäthanolamin zu einer Polyurethanharzlösung mit einer Viskosität von 5400 cP/25°C umsetzt, die ein Polyurethanharz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 50000, einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 90000, einer Hydroxylzahl von 0,76 mMol/g und einem tertiären Aminogruppengehalt von 0,76 mMol/g enthält.



Herstellungsbeispiele 6 und 7

Man wiederholt die Maßnahmen des Herstellungsbeispiels 4 unter Änderung der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und erhält Polyurethanharzlösungen mit den in der nach-

5 stehenden Tabelle II angegebenen Hydroxylzahlen:

TABELLE II

10	Herstellungs- beispiel Nr.	Hydroxylzahl (mMol/g)
	4	0,39
	5	0,76
	6	0,20
15	7	0,04

Herstellungsbeispiele 8 bis 11

Nach der Verfahrensweise des Herstellungsbeispiels 4 be-

20 reitet man Polyurethanharzlösungen mit den in der nach-  
folgenden Tabelle III angegebenen Zusammensetzungen.

TABELLE III

Molverhältnisse der Ausgangsmaterialien				Eigenschaften			
Langkettiges Diol (A)	Kurzkettiges Diol (B)	Organisches Diisocyanat (C)	Kurzkettiges Triol (D)	Feststoffgehalt (%)	Viskosität (cP/25°C)	Lösungsmittel (cP/25°C)	Hydroxylzahlverhältnis (Gewicht)
Beispiel 8 DEA-25000 1,00 Mol	1,4-BG 0,50 Mol	MDI 2,00 Mole	Glycerin 0,51 Mol	30	56000	$\frac{T}{M} = \frac{20}{80}$	0,16
Beispiel 9 BA-2000 1,00 Mol	-	HDI 1,30 Mole	Glycerin 0,33 Mol	30	9400	$\frac{T}{M} = \frac{25}{75}$	0,16
Beispiel 10 BA-2400 1,00 Mol	1,4-BG 0,21 Mol	HDI 1,50 Mole	Glycerin 0,33 Mol	30	11000	$\frac{T}{M} = \frac{30}{70}$	0,11
Beispiel 11 BA-1000 1,00 Mol	-	T-80 1,30 Mole	Glycerin 0,35 Mol	35	11000	M	0,28

DEA = Dibutylengadipat

BA = Butylengadipat

1,4-BG = 1,4-Butylenglykol

MDI = 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat

HDI = 1,6-Hexamethylendiisocyanat

T-80 = Tolylendiisocyanat (2,4-/2,6-Isomere = 80/20)

T = Toluol

M = Methyläthylketon

Vergleichs-Herstellungsbeispiel 1

Man wiederholt die Maßnahmen des Herstellungsbeispiels 4 mit dem Unterschied, daß man anstelle von N-Isopropanol-diäthanolamin eine Mischung aus Butylenadipat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat verwendet unter Bildung einer Polyurethanharzlösung mit einem Feststoffgehalt von 35 %, einer Viskosität von 9000 cP/25°C, welches ein Polyurethanharz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 50000 und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 105000 enthält.

Vergleichs-Herstellungsbeispiel 2

Man wiederholt das Herstellungsbeispiel 2 mit dem Unterschied, daß man anstelle von Glycerin eine Mischung aus 0,50 Mol Polycaprolacton-diol mit einem Molekulargewicht von 1250, 0,50 Mol Neopentylglykol und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat zur Herstellung einer Polyurethanharzlösung mit einem Feststoffgehalt von 35 % und einer Viskosität von 15000 cP/25°C verwendet.

Vergleichs-Herstellungsbeispiel 3

Man wiederholt das Herstellungsbeispiel 10 mit dem Unterschied, daß man anstelle von Glycerin eine Mischung aus Butylenadipat mit einem Molekulargewicht von 2400, 1,4-Butylenglykol und 1,6-Hexamethylendiisocyanat unter Bildung einer Polyurethanharzlösung mit einem Feststoffgehalt von 30 % und einer Viskosität von 15000 cP/25°C verwendet.

Vergleichs-Herstellungsbeispiel 4

Man wiederholt das Herstellungsbeispiel 9 mit dem Unter-

schied, daß man die Herstellung ohne die Anwendung von Glycerin unter Bildung einer Polyurethanharzlösung mit einem Feststoffgehalt von 30 % und einer Viskosität von 12000cP/25°C durchführt.

5

### Beispiel 1

Man bereitet eine magnetische Beschichtungsmasse der folgenden Zusammensetzung:

10

Bestandteile	Menge (Gew.-Teile)
Y-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H <sub>c</sub> = 390 Oe, $\sigma_s$ = 75 emu/g)	100
Thermoplastisches Polyurethanharz des Herstellungsbeispiels 1	25 (Feststoff)
15 Olivenöl	1
Lösungsmittel (Methyläthylketon/ Methylisobutylketon/Toluol-Mi- schung 2/1/1)	200

- 20 Die Mischung der oben angegebenen Zusammensetzung wird in einer Kugelmühle während 48 Stunden vermahlen, wonach man 5 Gew.-Teile einer Polyisocyanatverbindung (Coronate L der Firma Nippon Polyurethane Kogyo K.K.) als Härter einmischt. Dann vermischt man die Mischung während 30 Mi-
- 25 nuten und trägt sie in Form einer Schicht auf eine Polyäthylenterephthalatfolie mit einer Dicke von 12 µm auf, so daß man einen Überzug mit einer Dicke von 6,5 µm erhält. Nach dem Trocknen zerschneidet man die Folie in 3,8 mm breite Magnetbänder.

30

In gleicher Weise bereitet man ein Magnetband ohne die Anwendung des Härters.

### Beispiele 2 bis 7

35

Man wiederholt die Maßnahmen des Beispiels 1 mit dem Unter-

schied, daß man anstelle des thermoplastischen Polyure-  
thaharzes des Herstellungsbeispiels 1 die Polyurethanhar-  
ze der Herstellungsbeispiele 2 bis 7 verwendet. In glei-  
cher Weise bereitet man nach der Verfahrensweise von  
5 Beispiel 1 Magnetbänder.

Bei den Beispielen 2, 5 und 6 bereitet man die Magnetbän-  
der auch ohne die Anwendung irgendeines Härters.

#### 10 Vergleichsbeispiele 1 und 2

Man wiederholt die Maßnahmen des Beispiels 1 mit dem Un-  
terschied, daß man anstelle des Polyurethanharzes des  
Herstellungsbeispiels 1 die thermoplastischen Polyurethan-  
15 harze der Vergleichs-Herstellungsbeispiele 1 bzw. 2 ein-  
setzt.

Die in dieser Weise erhaltenen Magnetbänder werden bezüg-  
lich ihres magnetischen Verhaltens, ihres Glanzes, der ab-  
20 geriebenen Pulvermenge und ihrer Lösungsmittelbeständig-  
keit untersucht. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind  
in der nachstehenden Tabelle IV zusammengestellt.

In der Tabelle V ist ein Vergleich der Eigenschaften der  
25 Magnetschicht vor und nach dem Härten mit dem Härter ange-  
geben.

TABELLE IV

Beispiel	Härter verwendet	Br (Gauß)	R <sub>s</sub> (%)	Glanz	1) Abgeriebene Pulvermenge 2)	Lösungsmittelbeständigkeit 3)
1	nein	1113	80,9	74	-1,5	-
	ja	1206	82,9	80	-0,5	mehr als 100
2	nein	1288	81,9	83	-0,5	-
	ja	1297	83,8	85,8	-0,3	mehr als 100
5	nein	1121	78,9	62,3	-1,0	-
	ja	1260	81,2	55	-0,5	mehr als 100
6	nein	1287	85,3	76,5	-1,5	-
	ja	1287	85	79	-0,5	mehr als 100

## Bemerkungen:

- 1) Der Glanz wird mit Hilfe eines Glanzmeßgeräts bestimmt und ist als prozentuales Reflexionsvermögen angegeben
- 2) Die abgeriebene Pulvermenge wird über die Menge bestimmt, die sich an Klemmwalzen, Antriebswalzen, Führungsköpfen und dergleichen abscheidet, an denen das Magnetband vorbeigeführt wird. Die angegebenen Ergebnisse werden mit Bewertungsziffern von 0 bis -5,0 bewertet.
- 3) Die Lösungsmittelbeständigkeit wird über die Anzahl der Wischvorgänge bewertet, denen das zu untersuchende Band mit einer Methyläthylketon enthaltenden Gaze unterworfen wird.

TABELLE V

	Vor dem Härten		Nach dem Härten			Lösungsmittel- beständigkeit
	Abgeriebene Pulver- menge	Glanz	Abgeriebene Pulvermenge	Glanz	Br (Gauß)	Rs (%)
Beispiel 1	0,5	47	-0,5	47	1 173	77,7
Vergleichs- beispiel 1	-5,0	5	-3,0	18	682	61,4
Beispiel 3	-1,0	3	-1,0	5	764	68,3
Vergleichs- beispiel 2	-5,0	4	-3,0	7	652	59,0
Beispiel 4	-1,0	28	-1,0	63	1 013	71,4
Beispiel 7	-2,0	8	-1,0	28	888	76,7
						mehr als 100
						19
						mehr als 100
						35
						mehr als 100
						mehr als 100
						mehr als 100

## B e i s p i e l 8

Man bereitet eine magnetische Beschichtungsmasse der folgenden Zusammensetzung:

5

Bestandteile	Menge (Gew.-Teile)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ( $H_c = 390$ Oe, $\sigma_s = 75$ emu/g)	100
Thermoplastisches Polyurethanharz von Herstellungsbeispiel 1	12,5
10 Nitrocellulose (H 1/2 der Firma Asahi Chemical Industry Co., Ltd.)	12,5
Polyisocyanat (Desmodur L der Firma Bayer AG)	2,5
Olivenöl	1
15 Lösungsmittel (Methyläthylketon/Methylisobutylketon/Toluol-Mischung 2/1/1)	220

- Man verarbeitet die Mischung der obigen Zusammensetzung nach der Verfahrensweise von Beispiel 1 zu einem Magnetband. Das erhaltene Magnetband besitzt folgende physikalische Kenndaten:  $B_m = 1481$  Gauß,  $R_s = 78,4$  %, abgeriebene Pulvermenge =  $-0,75$ , Glanz =  $68$  %.
- 25 Unter Abänderung der Nitrocellulosemenge bereitet man Magnetbänder in ähnlicher Weise und bestimmt deren Glanz und die abgeriebene Pulvermenge. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in den Fig. 2 bzw. 3 dargestellt, bei denen die gemäß Beispiel 8 erhaltenen Ergebnisse mit den
- 30 Kurven A dargestellt sind.

Vergleichsbeispiel 3

- Man wiederholt das Beispiel 8 mit dem Unterschied, daß man
- 35 anstelle der dort verwendeten Polyurethanharzes das thermoplastische Polyurethanharz des Vergleichs-Herstellungsbeispiels 1 verwendet.



Dann bestimmt man die abgeriebene Pulvermenge des erhaltenen Magnetbands. Das hierbei erhaltene Ergebnis ist in Fig. 3 als Punkt C dargestellt.

- 5 In ähnlicher Weise bereitet man durch Änderung der Nitrocellulosemenge Magnetbänder, deren Glanzeigenschaften man bestimmt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der Fig. 2 als Kurve B angegeben.

10 B e i s p i e l e 9 bis 12

Nach der Verfahrensweise von Beispiel 8 stellt man Magnetbänder her, mit dem Unterschied, daß man anstelle des dort verwendeten Polyurethanharzes die thermoplastischen Polyurethanharze gemäß den Herstellungsbeispielen 2 bis 5 verwendet.

Es zeigt sich, daß die in dieser Weise hergestellten Magnetbänder im wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie das Band gemäß Beispiel 8 zeigen.

B e i s p i e l 13

Man wiederholt das Beispiel 8 mit dem Unterschied, daß man anstelle von Nitrocellulose Polyvinylbutyral (BLS der Firma Sekisui Chemical Co., Ltd.) verwendet.

Man behandelt die Mischung im wesentlichen nach der Verfahrensweise von Beispiel 8 unter Bildung einer Überzugs-  
schicht mit einer Dicke von 6,5 µm auf einer 12 µm starken Polyäthylenterephthalatfolie, die dann in Bänder mit einer Breite von 3,8 mm zerschnitten wird. Das erhaltene Magnetband besitzt die folgenden Eigenschaften: Bm = 1445 Gauß, Rs = 77 %, abgeriebene Pulvermenge = -1,0, Glanz =  
52 %.

Man bestimmt auch die Bruchdehnung des Magnetbands. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Fig. 6 dargestellt.

- 5 Unter Änderung der Polyvinylbutyralmenge bildet man in ähnlicher Weise Magnetbänder. Die  $R_s$ -Verhältnisse (%) dieser Bänder sind in der Fig. 5 als Kurve A wiedergegeben.

10 Vergleichsbeispiel 4

- Man wiederholt das Beispiel 13 mit dem Unterschied, daß man anstelle des dort verwendeten Polyurethanharzes das gemäß Vergleichs-Herstellungsbeispiel 1 hergestellte Polyurethanharz einsetzt. Dann bildet man Magnetbänder unter Variieren der Menge des verwendeten Polyvinylbutyrals. Die ermittelten  $R_s$ -Verhältnisse (%) der Bänder sind in der Fig. 5 als Kurve B dargestellt.

20 Beispiele 14 bis 17

- Man wiederholt die Maßnahmen des Beispiels 13 mit dem Unterschied, daß man anstelle des in Beispiel 13 verwendeten Polyurethanharzes die Polyurethanharze verwendet, die gemäß den Herstellungsbeispielen 2 bis 5 gebildet worden sind.

- Es zeigt sich, daß diese Bänder im wesentlichen die gleichen Ergebnisse aufweisen wie die des gemäß Beispiel 13 erhaltenen Bandes.

Beispiel 18

- Man bereitet eine magnetische Beschichtungsmasse nach der Verfahrensweise und den Bestandteilen von Beispiel 13 mit dem Unterschied, daß man anstelle des in Beispiel 13 verwendeten Polyvinylbutyrals 12,5 Gew.-Teile eines Vinylchlorid/Vinylpropionat/Vinylalkohol-Copolymers (mit einem

Polyvinylalkoholgehalt von 10 %) verwendet.

Die erhaltene magnetische Beschichtungsmasse wird im wesentlichen nach der Verfahrensweise von Beispiel 13 zu  
5 einem Magnetband verarbeitet. Das erhaltene Magnetband besitzt die folgenden Eigenschaften:  $B_m = 1480$  Gauß,  $R_s$  ( $Br/B_m$ ) = 83,0 %, abgeriebene Pulvermenge = -0,5, Glanz = 80 %.

#### 10 B e i s p i e l 19

Nach der Verfahrensweise von Beispiel 18 bereitet man ein Magnetband mit dem Unterschied, daß man anstelle des dort verwendeten Copolymers ein Vinylchlorid/Vinylacetat/  
15 Vinylalkohol-Copolymer (VAGH der Firma Union Carbide Corp. mit einem Vinylalkoholgehalt von 6 %) verwendet.

Das erhaltene Magnetband besitzt die folgenden Eigenschaften:  $B_m = 1450$  Gauß,  $R_s = 78,5$  %, abgeriebene Pulvermenge  
20 = -0,5, Glanz = 76 %.

#### B e i s p i e l 20

Man bereitet ein Magnetband nach der Verfahrensweise von  
25 Beispiel 18 mit dem Unterschied, daß man anstelle des dort verwendeten Copolymers ein Vinylchlorid/Vinylacetat/Vinylalkohol-Copolymer (mit einem Vinylalkoholgehalt von 12,5 %) einsetzt.

30 Das erhaltene Magnetband besitzt die folgenden Eigenschaften:  $B_m = 1473$  Gauß,  $R_s = 81,0$  %, abgeriebene Pulvermenge = -0,5, Glanz = 72 %.

#### B e i s p i e l e 21 bis 24

35

Man wiederholt die Maßnahmen des Beispiels 18 mit dem Un-

terschied, daß man anstelle des dort verwendeten Copoly-  
mers die gemäß den Herstellungsbeispielen 2 bis 5 erhal-  
tenen Polyurethanharze verwendet.

- 5 Die erhaltenen Magnetbänder zeigen im wesentlichen die  
gleichen Ergebnisse wie die nach den Beispielen 18 bis  
20 erhaltenen Bänder.

B e i s p i e l e 25 bis 28

10

Man wiederholt die Verfahrensweise des Beispiels 18 un-  
ter Anwendung variierender Mengen des dort verwendeten  
Polyurethanharzes und der dort verwendeten Vinylchlorid-  
harze.

15

Bei Beispiel 25 verwendet man 10 Gew.-% des Polyurethan-  
harzes und 90 Gew.-% des Vinylchloridharzes.

- 20 Bei Beispiel 26 verwendet man 20 Gew.-% des Polyurethan-  
harzes und 80 Gew.-% des Vinylchloridharzes.

Bei Beispiel 27 verwendet man 80 Gew.-% des Polyurethan-  
harzes und 20 Gew.-% des Vinylchloridharzes.

- 25 Bei Beispiel 28 verwendet man 90 Gew.-% des Polyurethan-  
harzes und 10 Gew.-% des Vinylchloridharzes.

- Man bestimmt den Reibungskoeffizienten, die abgeriebene  
Pulvermenge und die Beständigkeit bzw. die Lebensdauer  
30 der erhaltenen Magnetbänder.

- Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der Fig. 4 dar-  
gestellt, in der die Kurve A die abgeriebene Pulvermenge,  
die Kurve B den Reibungskoeffizienten und die Kurve C  
35 die Gesamtlebensdauer des Bandes wiedergeben.

## B e i s p i e l 29

Unter Anwendung der Verfahrensweise und der Ausgangsmaterialien von Beispiel 13 bereitet man eine magnetische Beschichtungsmasse mit dem Unterschied, daß man anstelle des in Beispiel 13 verwendeten Polyvinylbutyrals ein Phenoxyharz (PKHH der Firma Union Carbide Corp.) in einer Menge von 12,5 Gew.-Teilen einsetzt.

10 Man verarbeitet die erhaltene magnetische Beschichtungsmasse nach der Verfahrensweise von Beispiel 13 zu einem Magnetband, das folgende Eigenschaften aufweist:  $B_m = 1487$  Gauß,  $R_s = 77,5$  %, abgeriebene Pulvermenge = -0,3, Glanz = 51 %.

15

Durch Änderung der Zusammensetzung des verwendeten Polyurethanharzes und des verwendeten Phenoxyharzes bildet man Magnetbänder. Diese Magnetbänder werden bezüglich ihrer Haftungsfestigkeit und der abgeriebenen Pulvermenge untersucht. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der Fig. 7 dargestellt, in der die Kurve A für die abgeriebene Pulvermenge und die Kurve B für die Haftfestigkeit stehen.

## 25 B e i s p i e l 30

Unter Anwendung der Verfahrensweise und der Bestandteile von Beispiel 29 bereitet man ein Magnetband, mit dem Unterschied, daß man anstelle des dort verwendeten Phenoxyharzes ein Epoxidharz (Epiclon 353) einsetzt. Das erhaltene Magnetband besitzt die folgenden Eigenschaften:  $B_m = 1454$  Gauß,  $R_s = 79,0$  %, abgeriebene Pulvermenge = -0,5, Glanz = 38 %.

## B e i s p i e l e 31 bis 34

Man wiederholt die Verfahrensweise des Beispiels 29 mit dem Unterschied, daß man anstelle des dort verwendeten  
 5 Polyurethanharzes die gemäß den Herstellungsbeispielen 2 bis 5 erhaltenen Polyurethanharze einsetzt.

Es zeigt sich, daß die erhaltenen Magnetbänder im wesentlichen die gleichen Ergebniss zeigen wie das gemäß Bei-  
 10 spiel 29 hergestellte Magnetband.

## B e i s p i e l 35

Man bereitet eine magnetische Beschichtungsmasse der folgenden Zusammensetzung:

Bestandteile	Menge (Gew.-Teile)
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100
20 Vinylchlorid/2-Hydroxyäthyl-methacrylat-Copolymer (80/20)	17,5
Thermoplastisches Polyurethanharz gemäß Herstellungsbeispiel 1	75 (Feststoffe)
Polyisocyanathärter (Desmodur L der Firma Bayer AG)	2,5
25 Lösungsmittel (Methyläthylketon/Methylisobutylketon/Toluol-Mischung 2/1/1)	220

Man verarbeitet die Mischung der obigen Zusammensetzung  
 30 nach der Verfahrensweise von Beispiel 1 und trägt sie in Form einer Schicht auf eine 12 µm starke Polyesterterephthalatfolie auf, so daß man eine trockene Beschichtung mit einer Dicke von 6,5 µm erhält. Nach dem Kalandrieren wird die Folie zu 3,81 mm breiten Bändern zerschnitten.

### Beispiel 36

Man wiederholt die Maßnahmen des Beispiels 35 mit dem Unterschied, daß man anstelle des dort verwendeten Copoly-  
5 mers ein Vinylchlorid/2-Hydroxyäthylacrylat-Copolymer (80/20 Gew.-%) einsetzt.

### Vergleichsbeispiel 5

- 10 Man wiederholt die Maßnahmen des Beispiels 35 mit dem Unterschied, daß man anstelle des dort verwendeten thermoplastischen Polyurethanharzes ein thermoplastisches Polyurethanharz verwendet, das man aus Butylenadipat mit einem Molekulargewicht von 2000 und 4,4'-Diphenylmethandi-  
15 isocyanat im wesentlichen nach der Verfahrensweise von Beispiel 1 herstellt, mit dem Unterschied, daß man kein N-Isopropanol-diäthanolamin verwendet. Die erhaltene Polyurethanharzlösung besitzt einen Feststoffgehalt von 35 % und eine Viskosität von 9000 cP/25°C und enthält ein  
20 Polyurethanharz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 50000 und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 105000.

### Vergleichsbeispiel 6

25

- Man wiederholt die Maßnahmen des Beispiels 35 mit dem Unterschied, daß man anstelle des dort verwendeten Polyurethanharzes ein thermoplastisches Polyurethanharz (Estan 5702 der Firma B.F. Goodrich & Co. ohne aktive Hydroxyl-  
30 gruppen) einsetzt.

- Die gemäß den Beispielen 35 und 36 und den Vergleichsbeispielen 5 und 6 hergestellten magnetischen Bänder wurden auf ihre magnetischen Eigenschaften und ihre physikali-  
35 schen Eigenschaften untersucht. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle VI zusammengestellt.

TABELLE VI

	Bm (Gauß)	Br/Bm (%)	Ausgangs- signal (300 Hz)	Ausgangs- signal (10 kHz)	Abgeriebene Pulvermenge	Ausgangssignal- änderung (7 kHz)
Beispiel 35	1750	0,89	+ 2,5 dB	+ 4 dB	-0,5	- 1,0 dB
Beispiel 36	1760	0,89	+ 2,5 dB	+ 4 dB	-0,5	- 1,0 dB
Vergleichs- beispiel 5	1670	0,87	+ 2,0 dB	+ 3 dB	-1,0	- 1,5 dB
Vergleichs- beispiel 6	1420	0,87	0	0	-3	- 3 dB

Bemerkung: Die Ausgangssignaländerung steht für die nach 100 Durchläufen auf einem Videobandaufzeichnungsgerät erfolgte Ausgangssignalschwächung.



Sony Corporation  
S81P267 1/4  
3151797

59

Nummer:

3151797

Int. Cl.<sup>3</sup>:

G11B 5/02

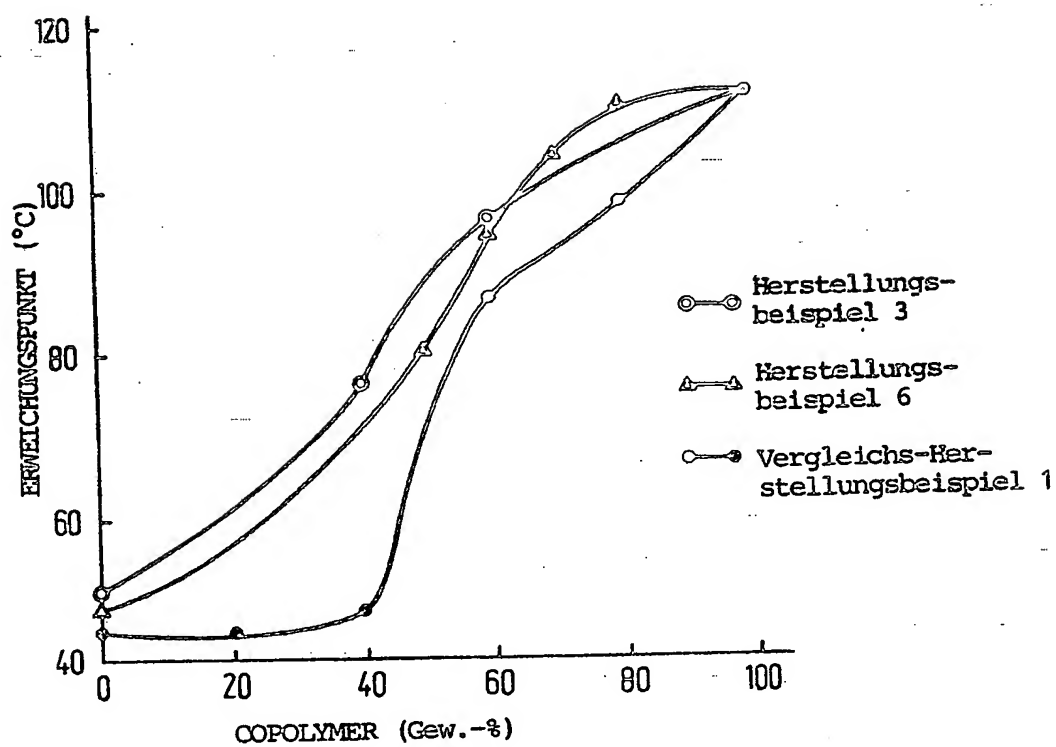
Anmeldetag:

29. Dezember 1981

Offenlegungstag:

19. August 1982

FIG. 1



56

FIG. 2

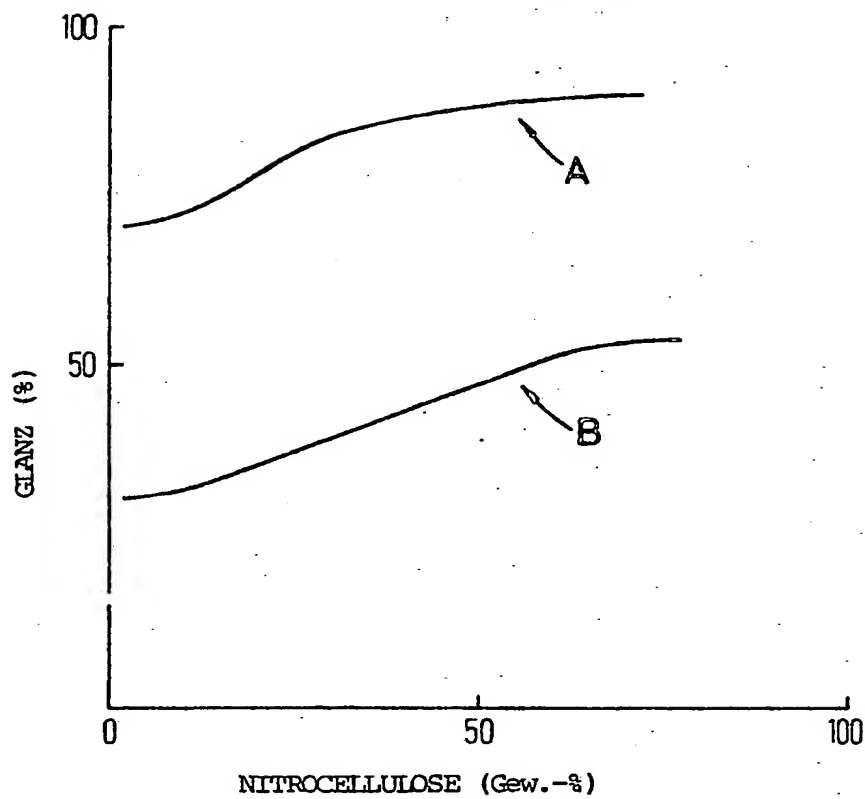
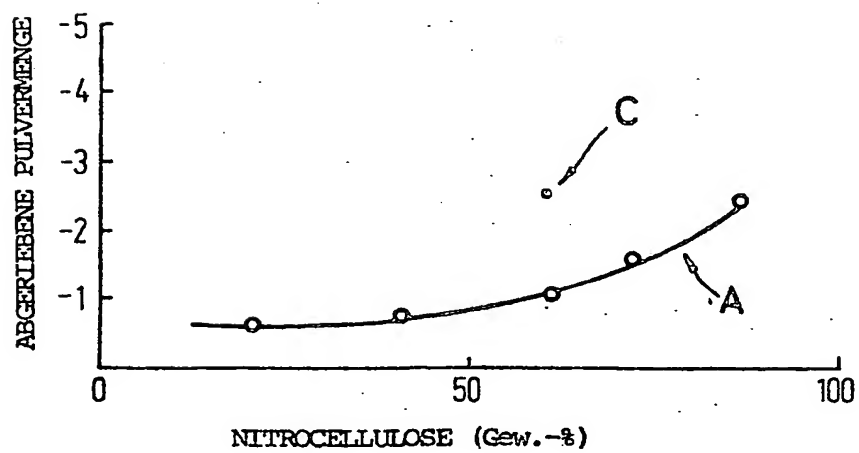


FIG. 3



3151797

57

FIG. 4

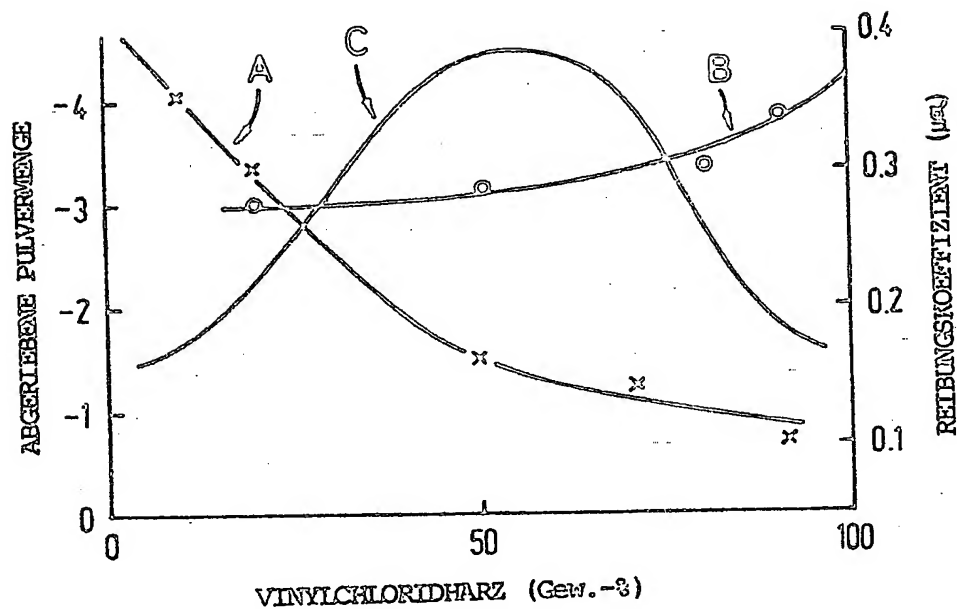
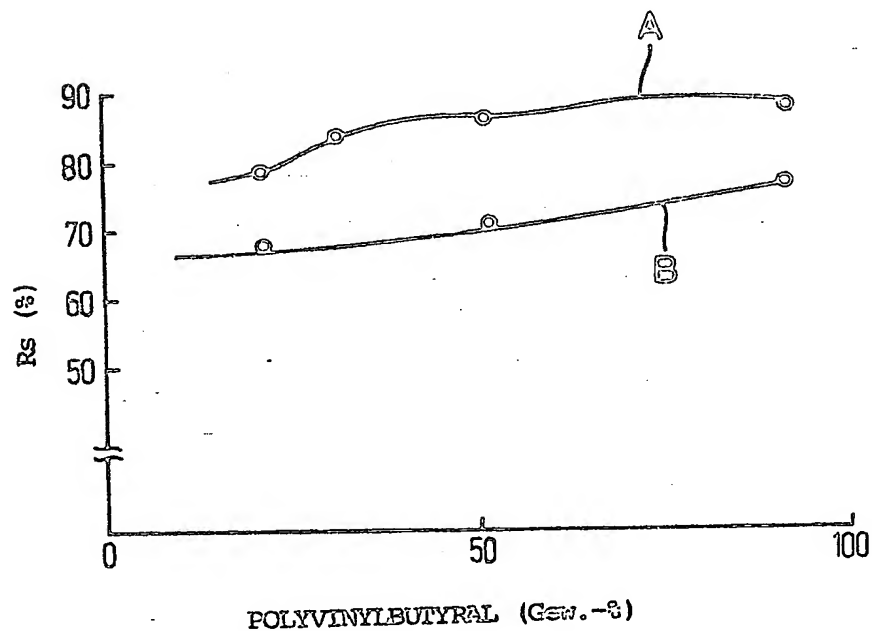


FIG. 5



58

FIG. 6

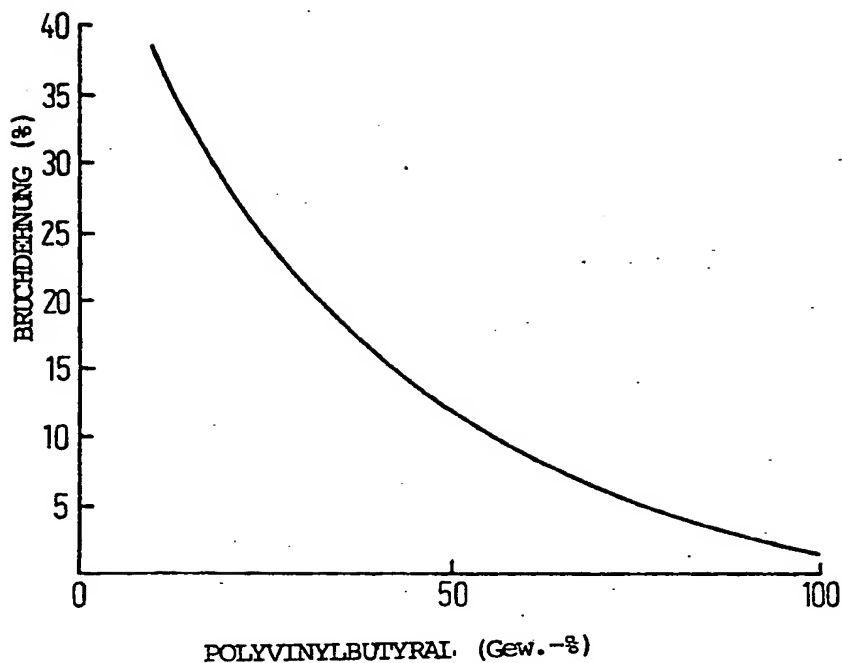


FIG. 7

